


**DEHYDRATING APPARATUS FOR A SEPARATOR OF SOLID/LIQUID OF STOCK EXCRETIONS**

**Publication number:** KR200188315Y  
**Publication date:** 2000-07-15  
**Inventor:** NAM LEE HEE (KR); YUN JAE BYUM (KR)  
**Applicant:** NAM LEE HEE (KR); YUN JAE BYUM (KR)  
**Classification:**  
- **International:** C02F11/12; C02F11/12; (IPC1-7): C02F11/12  
- **European:**  
**Application number:** KR19990027982U 19991213  
**Priority number(s):** KR19990057068 19991213

**Also published as:**

 KR20010055768 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for KR200188315Y

Abstract of corresponding document: **KR20010055768**

**PURPOSE:** A dewatering device of a solid/liquid separator of excrement is provided, which can control the width of a porous drum selectively and intercalate the drum between a loading roller and a supporting roller, thereby simplifying the structure. The system can also enhance the dewatering efficiency by strongly compacting water contained in the solid using roller press method. **CONSTITUTION:** The system comprises the followings: (i) a housing (15); (ii) a hopper (16) set at the top of the housing (15) for collecting the solid and for feeding to the housing (15); (iii) a porous drum (20) that is installed rotationally beneath the outlet of the hopper (16) and has a receiver for letting the liquid contained in the solid drop to it; (iv) a motor (19) for driving the porous drum (20); (v) loading rollers that consist of a driving roller (21) and a slaver roller (22) and installed at a state of rolling contact to the porous drum (20) for compacting solid fed between the porous drum (20) and the rollers (21,22); (vi) a supporting roller (23) that is installed beneath the driving roller (21) and the slave roller (22) facing each other enabling the porous drum (20) to rotate in tight contact with the driving roller (21) and the slave roller (22); (vii) a brush roller (24) installed in contact with the porous drum (20) for removing solid sludge from the drum (20); (viii) a sump tank (17) for collecting liquid separated from the rollers (21,22); and (x) a discharge line (18) for discharging liquid collected at the sump tank (17).

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

# (19) 대한민국특허청 (KR) (12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. <sup>7</sup>  
G03F 7/027

(11) 공개번호 특2001 - 0088315  
(43) 공개일자 2001년09월26일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0001762  
(22) 출원일자 2001년01월12일

(30) 우선권주장 2000 - 004766 2000년01월13일 일본 (JP)  
2000 - 084469 2000년03월24일 일본 (JP)

(71) 출원인 후지 사진 필름 가부시기가이샤  
무네유키 가코우  
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마210반지

(72) 발명자 아오아이토시아키  
일본국시주오카켄하이바라군요시다쥬오카와시리4000후지사진필름가부시기가이샤나  
아테가와유타카  
일본국시주오카켄하이바라군요시다쥬오카와시리4000후지사진필름가부시기가이샤나  
야기하라모리오  
일본국시주오카켄하이바라군요시다쥬오카와시리4000후지사진필름가부시기가이샤나

(74) 대리인 하상구  
하영옥

원시 청구 : 없음

## (54) 전자선 또는 엑스선용 네거티브 레지스트 조성물

요약

본 발명의 전자선 및 X선용 네거티브 레지스트 조성물에 의해, 고가속전압의 조건에서도, 감도, 해상도가 우수하고, 직사각형인 프로파일을 보유하는 네거티브 레지스트 조성물을 제공할 수 있다.

본 발명의 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물은 (A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해, 산 및/또는 라디칼 종을 발생하는 화합물, (B) 물에는 불용이고 알칼리 수용액에는 가용인 수지, (C) 산의 작용에 의해 (B)의 수지와 가교하는 가교제, 및 (D)산 및/또는 라디칼에 의해 중합가능한 불포화 결합을 1개 이상 보유하는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 초 LSI나 고용량 마이크로칩의 제조 등의 초마이크로 리소그래피 프로세스나 기타 사진제작 공정에 바람직하게 사용되는 네거티브 레지스트 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, X선, 전자선 등을 사용하여 매우 정밀하고 미세화한 패턴을 형성할 수 있는 네거티브 레지스트 조성물에 관한 것이며, 특히 전자선 등의 고에너지선을 사용하는 반도체소자의 미세 가공에 바람직하게 사용할 수 있는 네거티브 레지스트 조성물에 관한 것이다.

최근, 집적회로는 그 집적도가 보다 증가하고 있고, 초 LSI 등의 반도체 기관의 제조에 있어서는 1/2 마이크로 이하의 선폭으로 이루어지는 초미세 패턴의 가공이 요구되고 있다. 이 필요성을 충족시키기 위해서 포토리소그래피에 사용되는 노광장치의 사용파장은 보다 단파장화 되어, 현재에는 원자외선이나 엑시머레이저 광(XeCl, KrF, ArF 등)이 검토되는 단계에 이르렀다.

또한, 전자선 또는 X선에 의해 보다 미세화한 패턴형성이 검토되는 데에 이르고 있다.

특히, 전자선 또는 X선은 차세대 또는 그 다음 세대의 패턴형성기술로 자리잡고 있고, 고감도, 고해상력이고 직사각형 인 프로파일 형상을 달성할 수 있는 네거티브 레지스트의 개발이 요구되고 있다.

전자선 리소그래피는 가속된 전자선이 레지스트 재료로 구성하는 원자와 충돌산란을 일으키는 과정에서 화학물에 에너지를 공급하고, 레지스트 재료의 반응을 일으키는 이미지를 형성시키는 것이다. 고가속화한 전자선을 사용하는 것으로 직진성이 증가되고, 전자산란의 영향이 작게 되어 고해상력이고 직사각형인 패턴형성이 가능하지만, 한편으로는 전자선의 투과성이 높아져서, 감도가 저하하기 쉽다. 마찬가지로, 전자선 리소그래피에 있어서는 감도와 해상성·레지스트 형상이 트레이드 오프의 관계에 있고, 이것을 어떻게 양립할 수 있는가 하는 것이 과제였다.

이것에 대한 레지스트 재료로는, 감도를 향상시키기 위한 목적으로, 주로 산촉매 반응을 이용한 화학종폭계 레지스트가 사용되고, 네거티브 레지스트에 대해서는 주성분으로 알칼리 가용성 수지, 산발생제, 및 산가교제로 이루어지는 화학종폭형 조성물이 효과적으로 사용되고 있다.

종래부터, 네거티브화 화학종폭계 레지스트에 대해서는 각종의 알칼리 가용성 수지가 제안되어왔다. 예를 들면, 특허 제2505033호, 특개평 3-170554호, 특개평 6-118646호에는 노블락형 페놀수지, 특개평 7-311463호, 특개평 8-292559호에는 분자량분포가 좁은 폴리비닐페놀수지, 특개평 3-87746호, 특개평 8-44061호에는 수소첨가에 의해 일부분상 알킬구조에 변환된 페놀수지, 특개평 7-295200호, 특개평 8-152717호에는 폴리비닐페놀의 OH기의 일부를 알킬로 보호한 수지, 특개평 8-339086호에는 아실기 등의 산에 불활성인 보호기를 갖는 폴리비닐페놀수지, 특개평 6-67431호, 특개평 10-10733호에는 스티렌과 공중합한 폴리비닐페놀수지, 특개평 9-166870호에는 (테타)아크릴레이트 단량체류와 공중합한 폴리비닐페놀수지, 또 특개평 8-240911호에는 카르복실기를 갖는 수지가 개시되어 있다.

또한, 산발생제에 대해서는, 특공평 8-3635호에는 유기할로겐화합물, 특개평 2-52348호에는 Br, Cl이 치환된 방향족 화합물, 특개평 4-367864호, 특개평 4-367865호에는 Br, Cl이 치환된 알킬기, 알콕시기를 갖는 방향족 화합물, 특개평 2-150848호, 특개평 6-199770호에는 요오드늄, 술폰늄화합물, 특개평 3-87746호에는 할로알칸술포네이트 화합물, 특개평 4-210960호, 특개평 4-217249호에는 디아조디술포늄화합물, 또는 디아조술포늄화합물, 특개평 4-336454호에는 Br, I치환 알킬트리아진화합물, 특개평 4-291258호에는 술폰아미드, 술폰아미드화합물, 특개평 4-291259호에는 다가 페놀의 술폰산화합물, 특개평 4-291260호, 특개평 4-291261호, 특개평 6-202320호에는 나프토퀴논다아지드-4-술폰네이트화합물, 특개평 5-210239호에는 디술포화합물, 특개평 6-236024호에는 N-옥시이미드술포네이트 화합물, 미국특허 제 5344742호에는 벤질술포네이트 화합물 등이 개시되어 있다.

또한, 산가교제에 대해서는, 특개평 3-75652호, 특개평 5-181277호, 특개평 7-146556호에는 메톡시메틸멜라민화합물, 특개평 4-281455호, 특개평 5-232702호, 특개평 6-83055호에는 알콕시메틸에테르기를 갖는 화합물, 특개평 5-281715호에는 옥사진화합물, 특개평 5-134412호, 특개평 6-3825호에는 알콕시알킬기를 갖는 방향족 화합물, 특개평 6-194838호에는 트리옥산화합물 외, 특개평 1-293339호에 기재된 알콕시메틸우릴 화합물 등이 개시되어 있다.

단 이러한 화합물의 어떠한 조합에 있어서도, 고가속 전압조건화에서의 전자선 조사하나 X선 조사하에서 충분한 고감도를 얻기는 어려우며, 단 감도와 해상도, 레지스트 형상을 만족할 수 있는 정도로 양립시키는 것이 과제가 되었다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 과제는 전자선 또는 X선을 사용하는 반도체소자의 미세가공에서 성능향상 기술의 과제를 해결하는 것이고, 전자선 또는 X선을 사용하여 감도와 해상도, 레지스트 형상의 특성을 만족하는 전자선 또는 X선용 네거티브 화학증폭계 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

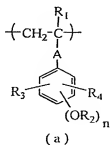
또한, 반도체 소자의 양산성에 적합한 차세대 EB 조사장치(처리율을 향상시키기 위한 EB 블록 조사기 또는 EB 스테피(축차 축소투영조사기))에 대응시킬 수 있고, 고감도를 나타내는 전자선 또는 X선용 네거티브 화학증폭계 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기 모든 특성을 예의검토한 결과, 본 발명의 목적이 이하의 특정한 조성물을 사용하는 것으로 달성된다는 것을 확인하고, 본 발명에 도달하였다.

즉, 본 발명은 하기 구성이다.

- (1) (A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해, 산 및/또는 라디칼 종을 발생하는 화합물, (B) 물에는 불용이고 알칼리 수용액에는 가용인 수지, (C) 산의 작용에 의해 (B)의 수지와 가교하는 가교제, 및 (D) 산 및/또는 라디칼에 의해 중합가능한 불포화 결합을 1개 이상 보유하는 화합물을 함유하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.
- (2) 상기 (1)에 있어서, (E) 유기염기성 화합물을 더 함유하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.
- (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 (B)성분의 수지는 일반식(a)의 반복단위를 함유하는 수지인 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.



식중,  $R_1$  은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다.  $R_2$  는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아달킬기, 또는 아실기를 표시한다.  $R_3$ ,  $R_4$  는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 할로겐원자, 시아노기 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아달킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

A 는 단결합, 치환기를 보유하여도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 또는 아릴렌기, 또는 -O-, -SO<sub>2</sub>-, -O-CO-R<sub>5</sub>-, -CO-O-R<sub>6</sub>-, -CO-N(R<sub>7</sub>)-R<sub>8</sub>- 을 표시한다.

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> 는 같거나 달라도 좋으며, 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 또는 아릴렌기의 단독, 또는 이들의 기와 에테르구조, 에스테르구조, 아마이드구조, 우레탄구조 또는 우레이트 구조로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 하나로 되어 형성된 2가의 기를 표시한다.

R<sub>7</sub> 은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아달킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

n 은 1-3의 정수를 표시한다. 또한, 복수의 R<sub>2</sub>, 또는 R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub> 또는, R<sub>4</sub>가 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

(4) 상기 (1)~(3) 중 어느 한 항목에 있어서, 상기 (A)성분의 화합물이 술포늄, 또는 요오드늄의 술포산염 화합물에서 선택되는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

(5) 상기 (1)~(3) 중 어느 한 항목에 있어서, 상기 (A)성분의 화합물이 N-히드록시이미드의 술포산 에스테르 화합물, 또는 디술포닐디아조메탄 화합물인 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

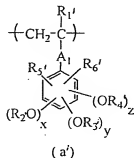
(6) 상기 (1)~(5) 중 어느 한 항목에 있어서, 상기 (C)성분의 가교제는 히드록시메틸화, 알콕시메틸화, 또는 아실옥시메틸화한 페놀화합물인 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

(7) 상기 (1)~(5) 중 어느 한 항목에 있어서, 상기 (C)성분의 가교제는 알콕시메틸화, 또는 아실옥시메틸화한 멜라닌화합물이나 수지, 또는 우레아화합물이나 수지인 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

(8) 상기 (1)~(6) 중 어느 한 항목에 있어서, 75KeV 이상의 가속전압조건하에서 전자선을 조사하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

(9) (A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해, 산 및/또는 라디칼종을 발생하는 화합물, (B') 산 및/또는 라디칼에 의해 중합가능한 불포화결합을 1개 이상 보유하는 물에는 불용이고 알칼리 수용액에는 가용인 수지, (C) 산의 작용에 의해 (B')의 수지와 가교하는 가교제를 함유하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

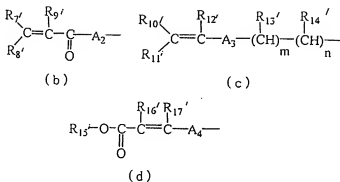
(10) 상기 (9)에 있어서, 상기 (B')성분의 수지는 일반식(a')의 반복단위를 함유하는 수지인 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.



식중, R<sub>1</sub>'은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다.

R<sub>2</sub>'-R<sub>4</sub>'는 수소원자, 일반식 (b), (c), 또는 (d) 중 어느 하나의 기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 표시한다.

R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>'은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 히드록시기, 할로겐원자, 시아노기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기, 또는 아릴기를 표시한다.



식중, R<sub>7</sub>'-R<sub>12</sub>', R<sub>16</sub>', R<sub>17</sub>'은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다.

R<sub>13</sub>', R<sub>14</sub>'는 수소원자, 할로겐원자, 히드록시기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기를 표시한다.

R<sub>15</sub>'는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

A<sub>1</sub>은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 또는 아릴렌기, 또는 -O-, -SO<sub>2</sub>-, -O-CO-R<sub>20</sub>'-, -CO-O-R<sub>21</sub>'-, -CO-N(R<sub>22</sub>')-R<sub>23</sub>'-을 표시한다.

R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub>, R<sub>23</sub>은 같거나 달라도 좋으며, 단결합, 또는 에테르구조, 에스테르구조, 아마이드구조, 우레탄구조 또는 우레이트 구조를 보유하고 있어도 좋고, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기를 표시한다.

R<sub>22</sub>는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

A<sub>2</sub>는 단결합, -O-R<sub>21</sub>-, -N(R<sub>22</sub>')-R<sub>23</sub>'-을 표시한다.

A<sub>3</sub>은 단결합, -SO<sub>2</sub>- 또는 알킬렌구조를 보유하고 있어도 좋고, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 아릴렌기를 표시한다.

A<sub>4</sub>는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기, -O-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CO-O-R<sub>21</sub>'-을 표시한다.

x, y, z는 0 또는 1을 표시하고, m, n은 0 또는 1이상의 정수를 표시한다.

단, 일반식(a')중, 1개 이상은 일반식(b), (c), 또는 (d)의 기를 갖는다. 또는, R<sub>2</sub>'-R<sub>4</sub>'중 2개 또는 R<sub>2</sub>'-R<sub>4</sub>'중 1개와 R<sub>5</sub>' 또는 R<sub>6</sub>'이 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

(11) 상기 (9) 또는 (10)에 있어서, (D) 산 및/또는 라디칼에 의해 중합가능한 불포화 결합을 1개 이상 함유하는 화합물을 더 함유하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

(12) 상기 (9)~(11)중 어느 한 항목에 있어서, (E) 유기염기성 화합물을 더 함유하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

(13) 상기 (9)~(12)중 어느 한 항목에 있어서, 상기 (A)성분의 화합물은 술포늄, 또는 요오드늄의 술폰산염 화합물에서 선택되는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

(14) 상기 (9)~(12)중 어느 한 항목에 있어서, 상기 (A)성분의 화합물은 N-히드록시이미드의 술폰산 에스테르 화합물, 또는 디술포닐디아조매탄 화합물인 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

(15) 상기 (9)~(14)중 어느 한 항목에 있어서, 상기 (C)성분의 가교제는 히드록시메틸화, 알콕시메틸화, 또는 아실옥시메틸화한 페놀화합물인 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

(16) 상기 (9)~(14)중 어느 한 항목에 있어서, 상기 (C)성분의 가교제는 알콕시메틸화, 또는 아실옥시메틸화한 엘라민화합물이나 수지, 또는 우레아화합물이나 수지인 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

(17) 상기 (9)~(16)중 어느 한 항목에 있어서, 75keV 이상의 가속전압조건하에서 전자선이 조사되는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

이하, 본 발명에 사용되는 화합물에 대해서 상세하게 설명한다.

(1) 본 발명의 (B)의 알칼리 가용성 수지

본 발명에서 알칼리 가용성 수지는 이것까지 네거티브화 화학종목형 레지스트에서 개시된 페놀 노볼락수지, 폴리비닐페놀수지, 비닐페놀 유래의 구조단위를 갖는 공중합체, 및 폴리비닐페놀수지를 일부보호 또는 수식하여 얻어지는 수지 등, 페놀골격을 갖는 중합체를 두루 사용할 수 있다. 바람직한 상기 일반식(a)로 표시되는 반복구조단위를 함유하는 페놀수지를 들 수 있다.

일반식(a)중,  $R_1$ 은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 알로알킬기를 표시한다.  $R_2$ 는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 또는 아실기를 표시한다.

$R_3$ ,  $R_4$ 는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아탈킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

A는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 또는 아릴렌기나, -O-, -SO<sub>2</sub>-, -O-CO-R<sub>5</sub>-, -CO-O-R<sub>6</sub>-, -CO-N(R<sub>7</sub>)-<sub>8</sub>-을 표시한다.

$R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_8$ 은 같거나 달라도 좋으며, 단결합, 치환기를 보유하여도 좋은, 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 또는 아릴렌기의 단독이나, 이러한 기와 에테르 구조, 에스테르구조, 아미드구조, 우레탄구조 또는 우레이프구조로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 하나로 형성된 2가의 기를 표시한다.

$R_7$ 은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

n은 1~3의 정수를 표시한다. 또는 복수의  $R_2$ , 또는  $R_2$ 와  $R_3$ 나  $R_4$ 가 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

또한,  $R_1 \sim R_4$ ,  $R_7$ 의 알킬기로는 예를 들어 탄소수 1~8개의 알킬기이며, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기를 바람직하게 들 수 있다.  $R_2 \sim R_4$ ,  $R_7$ 의 시클로알킬기는 단환형이어도 좋고, 다환형이어도 좋다. 단환형으로는 탄소수 3~8개의 예를 들어 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기를 바람직하게 들 수 있다. 다환형으로는 예를 들어 에테닐기, 노르보닐기, 이소보로닐기, 디시클로펜틸기, a-피넨기, 트리시클로데카닐기 등을 바람직하게 들 수 있다.

$R_3$ ,  $R_4$ 의 알케닐기로는 예를 들어 탄소수 2~8개의 알케닐기이며, 구체적으로는 비닐기, 아릴기, 부테닐기, 시클로헥세닐기를 바람직하게 들 수 있다.

$R_2 \sim R_4$ ,  $R_7$ 의 아릴기로는 예를 들어 탄소수 6~15개의 아릴기이며, 구체적으로는 페닐기, 토릴기, 디메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 나프틸기, 안틸기 등을 바람직하게 들 수 있다.

$R_2 \sim R_4$ ,  $R_7$ 의 아탈킬기로는 예를 들어 탄소수 7~12개의 아탈킬기이며, 구체적으로는 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기 등을 바람직하게 들 수 있다.

$R_1$ 의 할로알킬기로는 예를 들어 탄소수 1~4개의 할로알킬기이며, 구체적으로는 클로로메틸기, 클로로에틸기, 클로로프로필기, 클로로부틸기, 부로모메틸기, 부로모에틸기 등을 바람직하게 들 수 있다.

$R_2$ 의 아실기로는 예를 들어 탄소수 1~8개의 아실기이며, 구체적으로는 포르밀기, 아세틸기, 프로파노일기, 부타노일기, 피바로일기, 벤조일기 등을 바람직하게 들 수 있다.

$A$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_8$ 의 알킬렌기로는 바람직하게는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8개인 것을 들 수 있다.

$A$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_8$ 의 알케닐렌기로는 바람직하게는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 에테닐렌기, 프로페닐렌기, 부테닐렌기 등의 탄소수 2~6개인 것이 있다.

$A$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_8$ 의 시클로알킬렌기로는 바람직하게는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기 등의 탄소수 5~8개인 것이 있다.

$A$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_8$ 의 아릴렌기로는 바람직하게는 페닐렌기, 토릴렌기, 나프틸렌기 등의 탄소수 6~12개인 것이 있다.

이러한 기에 치환되는 치환기로는, 아미노기, 아미드기, 우레이트기, 우레탄기, 하이드록시기, 카복실기 등의 활성수소를 갖고 있거나, 할로겐원자(불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 알콕시기(메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 부톡시기 등), 티오에테르기, 아실기(아세틸기, 프로파노일기, 벤조일기 등), 아실옥시기(아세톡시기, 프로파노일옥시기, 벤조일옥시기 등), 알콕시카르보닐기(메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로톡시카르보닐기 등), 시아노기, 니트로기 등이 있다. 특히, 아미노기, 하이드록시기, 카복실기 등의 활성수소를 갖고 있는 것이 바람직하다.

또한, 복수의  $R_2$ , 또는  $R_2$ 와  $R_3$ , 또는  $R_4$ 가 결합하여 형성된 고리로는 벤조푸란환, 벤조디옥소놀환, 벤조피란환 등의 산소원자를 함유하는 4~7원 환이 있다.

본 발명의 (B)의 수지는 일반식 (a)로 표시되는 반복구조단위만으로 이루어진 수지이어도 좋지만, 특히 본 발명의 네거티브 레지스트의 성능을 향상시키기 위해서, 다른 중합성 단량체를 공중합시켜도 좋다.

사용가능한 공중합 단량체로는, 이하에 표시한 것이 있다.

예를 들면, 상기한 것 이외의 아크릴산에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴산에스테르류, 메타크릴아미드류, 아릴화합물, 비닐에테르류, 비닐에스테르류, 스티렌류, 크로톤산에스테르류 등에서 선택되는 부가중합성 불포화결합을 1개 보유하는 화합물이다.



구체적으로는, 예를 들면 아크릴산에스테르류인데, 예를 들면 알킬(알킬기의 탄소원자수는 1~10인 것이 바람직함)아크릴레이트(예를 들면, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산-t-부틸, 아크릴산아릴, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산에틸헥실, 아크릴산옥틸, 아크릴산-t-옥틸, 크롤에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2,2-디메틸히드록시프로필아크릴레이트, 5-히드록시헥실아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노아크릴레이트, 펜타에리스리톨모노아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 퍼푸릴아크릴레이트, 테트라히드로퍼푸릴아크릴레이트 등)아릴아크릴레이트(예를 들어, 페닐아크릴레이트 등);

메타크릴산에스테르류, 예를 들면 알킬(알킬기의 탄소원자수는 1~10인 것이 바람직함)메타크릴레이트(예를 들면, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 아릴메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 크롤벤질메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 5-히드록시헥실메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필메타크릴레이트, 트리메틸올프로판모노메타크릴레이트, 펜타에리스리톨모노메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 퍼푸릴메타크릴레이트, 테트라히드로퍼푸릴메타크릴레이트 등), 아릴메타크릴레이트(예를 들어, 페닐메타크릴레이트, 크레실메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트 등);

아크릴아미드류, 예를 들면 아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, (알킬기로는 탄소원자수 1~10인 것, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸, 헥틸기, 옥틸기, 시클로헥실기, 벤질기, 히드록시에틸기 등이 있다), N-아릴아크릴아미드(아릴기로는 예를 들어, 페닐기, 토릴기, 니트로페닐기, 나프틸기, 시아노페닐기, 히드록시페닐기, 카르복실페닐기 등이 있다), N,N-디아킬아크릴아미드(알킬기로는 탄소원자수 1~10인 것, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기, 시클로헥실기 등이 있다), N-디아릴아크릴아미드(아릴기로는 예를 들어, 페닐기 등이 있다.), N-메틸-N-페닐아크릴아미드, N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드, N-2-아세타미드에틸-N-아세틸아크릴아미드 등;

메타크릴아미드류, 예를 들면 메타크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드(알킬기로는 탄소원자수 1~10인 것, 예를 들면 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 에틸헥실기, 히드록시에틸기, 시클로헥실기 등이 있다), N-아릴메타크릴아미드(아릴기로는 예를 들어, 페닐기 등이 있다.), N,N-디아킬메타크릴아미드(알킬기로는 에틸기, 프로필기, 부틸기 등이 있다), N-디아릴메타크릴아미드(아릴기로는 페닐기 등이 있다.), N-히드록시에틸-N-메틸메타크릴아미드, N-메틸-N-페닐메타크릴아미드, N-에틸-N-페닐메타크릴아미드 등;

아릴화합물, 예를 들면 아릴에스테르류(예를 들면, 초산아릴, 카프론산아릴, 카프릴산아릴, 라우린산아릴, 팔미틴산아릴, 스테아린산아릴, 안식향산아릴, 아세트초산아릴, 유산아릴 등), 아릴옥시에탄올 등;

비닐에테르류, 예를 들면 알킬비닐에테르(예를 들면, 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 데실비닐에테르, 에틸헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 크롤에틸비닐에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필비닐에테르, 2-에틸부틸비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜비닐에테르, 디메틸아미노에틸비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르, 부틸아미노에틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 테트라히드로퍼푸릴비닐에테르 등), 비닐아릴에테르(예를 들어, 비닐페닐에테르, 비닐토릴에테르, 비닐크롤페닐에테르, 비닐-2,4-디크롤페닐에테르, 비닐나프틸에테르, 비닐안트라닐에테르 등);

비닐에스테르류, 예를 들면 비닐부티레이트, 비닐이소부티레이트, 비닐트리메틸아세테이트, 비닐디에틸아세테이트, 비닐바레이트, 비닐카프로에이트, 비닐크로아세테이트, 비닐디크로아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐부톡시아세테이트, 비닐페닐아세테이트, 비닐아세트아세테이트, 비닐락테이트, 비닐 -  $\beta$  - 케닐부티레이트, 비닐시클로헥실카르복시레이트, 안식향산비닐, 살리실산비닐, 크로안식향산비닐, 테트라크로안식향산비닐, 나프토에산비닐 등;

스티렌류, 예를 들면, 스티렌, 알킬스티렌(예를 들어, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 디에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 헥실스티렌, 시클로헥실스티렌, 데실스티렌, 벤질스티렌, 크로메틸스티렌, 트리플루오로메틸스티렌, 에톡시메틸스티렌, 아세톡시메틸스티렌 등), 알콕시스티렌(예를 들어, 메톡시스티렌, 4 - 메톡시 - 3 - 메틸스티렌, 디메톡시스티렌 등), 할로겐스티렌(예를 들어, 크롬스티렌, 디크롬스티렌, 트리카롬스티렌, 테트라크롬스티렌, 펜타크롬스티렌, 브롬스티렌, 디브롬스티렌, 요오드스티렌, 플루오로스티렌, 트리플루오로스티렌, 2 - 브롬 - 4 - 트리플루오로메틸스티렌, 4 - 플루오로 - 3 - 트리플루오로메틸스티렌 등), 카르복실스티렌;

크로톤산에스테르류, 예를 들면 크로톤산알킬(예를 들어, 크로톤산부틸, 크로톤산헥실, 글리세린모노크로토네이트 등); 이타콘산디알킬류(예를 들어, 이타콘산디메틸, 이타콘산디에틸, 이타콘산디부틸 등); 말레인산 또는 푸마르산의 디알킬에스테르류(예를 들어, 디메틸말레이트, 디부틸말레이트 등), 무수 말레인산, 말레이미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레이로니트릴 등이 있다. 이 외에도, 일반적으로 공중합가능한 부가중합성 불포화 화합물이면 좋다.

이 중에서도, 카르복실스티렌, N - (카르복실페닐)아크릴아미드, N - (카르복실페닐)메타크릴아미드 등과 같은 카르복실기를 갖는 단량체, 말레이미드 등, 알칼리 가용성을 향상시키는 단량체가 공중합 성분으로 좋다.

본 발명에서 수치중의 기타 중합성 단량체의 함유량은 전체 반복단위에 대하여 50% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30% 이하이다.

이하에, 일반식(a)로 표시되는 반복구조단위를 갖는 수지의 구체적인 예를 표시하지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



a-(1)



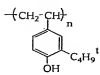
a-(2)



a-(3)



a-(4)



a-(5)



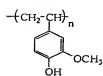
a-(6)



a-(7)



a-(8)



a-(9)



a-(10)



a-(11)



a-(12)



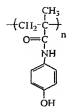
a-(13)



a-(14)



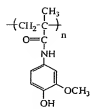
a-(15)



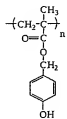
2-(16)



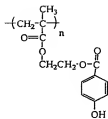
2-(17)



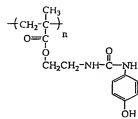
2-(18)



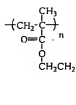
2-(19)



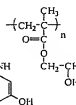
2-(20)



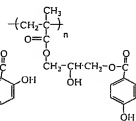
2-(21)



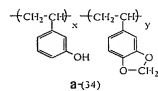
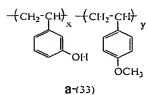
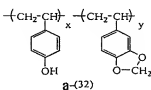
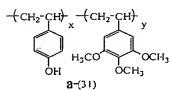
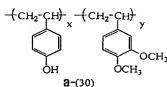
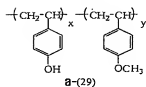
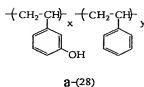
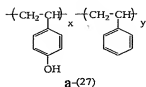
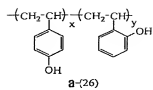
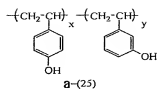
2-(22)

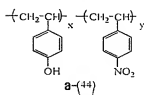
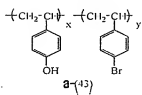
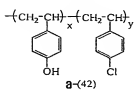
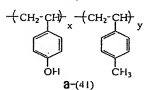
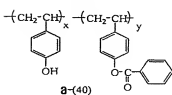
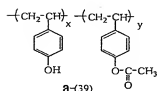
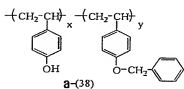
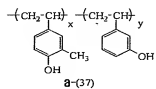
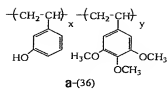
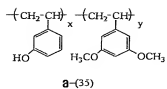


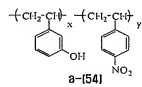
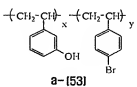
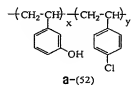
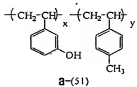
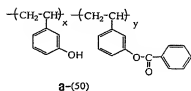
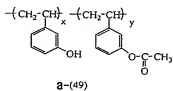
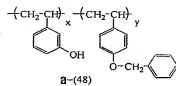
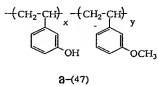
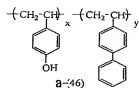
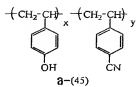
2-(23)

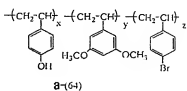
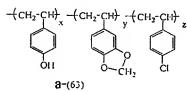
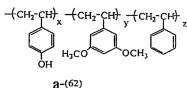
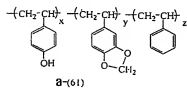
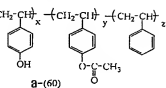
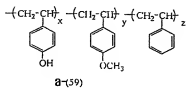
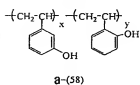
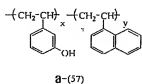
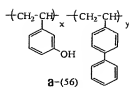
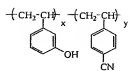


2-(24)

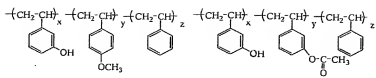






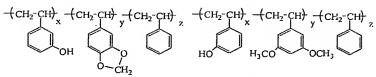






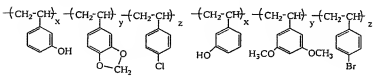
a-(65)

a-(66)



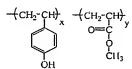
a-(67)

a-(68)

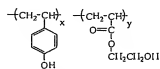


a-(69)

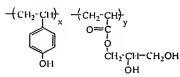
a-(70)



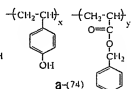
a-(71)



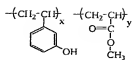
a-(72)



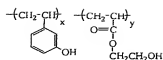
a-(73)



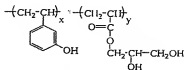
a-(74)



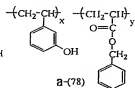
a-(75)



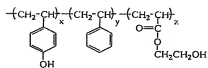
a-(76)



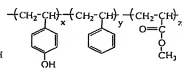
a-(77)



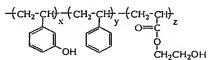
a-(78)



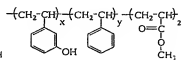
a-(79)



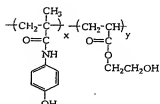
a-(80)



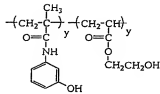
a-(81)



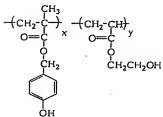
a-(82)



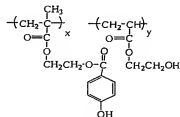
a-(83)



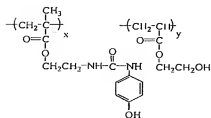
a-(84)



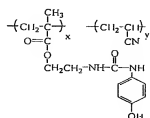
a-(85)



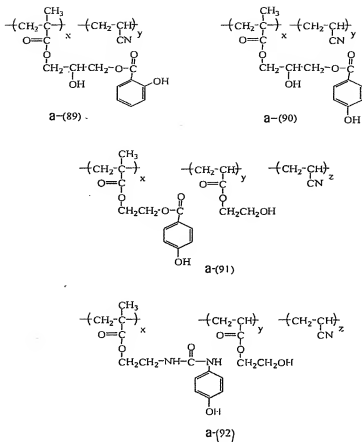
a-(86)



a-(87)



a-(88)



상기 구체예중의 n은 정수를 표시한다. x, y, z는 수치조성의 물비를 나타내고, 2성분으로 이루어진 수치에서는 x=10~95, y=5~90, 바람직하게는 x=40~90, y=10~60의 범위에서 사용된다. 3성분으로 이루어진 수치에서는 x=10~90, y=5~85, z=5~85, 바람직하게는 x=40~80, y=10~50, z=10~50의 범위에서 사용된다.

상기 (B), 바람직하게는 일반식(a)로 표시되는 반복구조단위를 보유하는 수지의 바람직한 분자량은 중량평균으로 1,000~200,000이고, 보다 바람직하게는 3,000~50,000의 범위에서 사용된다. 분자량분포는 1~10이고, 바람직하게는 1~3, 보다 바람직하게는 1~1.5의 범위인 것이 사용된다. 분자량분포가 작으면 작을수록 해상도, 레지스트형상, 및 레지스트 패턴의 측벽이 매끄러워지고, 조도가 우수해진다.

일반식(a)로 표시되는 반복구조단위의 함유량은 전체의 수지에 대하여 5~100물%, 바람직하게는 10~90물%이다.

본 발명에 사용되는 일반식(a)로 표시되는 구조단위를 함유하는 알칼리 가용성 수지는 Macromolecules(1995), 28(11), 3787~3789, Polm. Bull. (Berlin) (1990), 24(4), 385~389, 특개평 8-286375에 기재되어 있는 방법에 의해 합성할 수 있다. 즉, 라디칼 중합 또는 활성음이온 중합법에 의해 목적의 알칼리 가용성 수지를 얻을 수 있다.

이러한 수지는 1종으로 사용하여도 좋고, 복수개를 혼합하여 사용하여도 좋다.

여기에서, 중량평균분자량은 겔투과 크로마토그래피의 폴리스티렌 환산치로 정의된다.

알칼리 가용성 수지의 알칼리 용해속도는 0.261N 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH)로 측정(23℃)하여 20Å/초 이상인 것이 바람직하다. 특히, 바람직한 것은 200Å/초 이상인 것이다.

본 발명의 알칼리 가용성 수지는 단독으로 사용하여도 좋지만, 다른 알칼리 가용성 수지를 병용할 수 있다. 사용비율은 본 발명의 알칼리 가용성 수치 100중량부에 대하여, 본 발명 이외의 다른 알칼리 가용성 수지를 최대 100중량부까지 병용할 수 있다. 이하에 병용가능한 알칼리 가용성 수지를 예시한다.

예를 들면, 노블락수지, 수소화노블락수지, 아세톤-피로가물 수치, 스티렌-무수말레인산 공중합체, 카르복실기 함유 메타크릴계 수치 및 그 유도체를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

수지(B)의 점가량은 조성물 전 고형분에 대하여, 30~95중량%, 바람직하게는 40~90중량%, 보다 바람직하게는 50~80중량%의 범위에서 사용된다.

## (2) 본 발명(B')의 수치

본 발명(B')의 수지는 산 및/또는 라디칼에 의해 중합가능한 불포화 결합을 1개 이상 보유하는, 물에는 불용이고 알칼리 용액에는 가용인 수치이고, 바람직하게는 페놀노블락수지, 폴리비닐페놀수지, 비닐페놀 유래의 구조단위를 갖는 공중합체, 및 폴리비닐페놀수지를 일부보호 또는 수식하여 얻어지는 수치, 페놀골격을 갖는 (메타)아크릴레이트 중합체 등의 페놀기의 일부 또는 전부를 산 및/또는 라디칼에 의해 중합가능한 불포화 결합을 갖는 기로 치환한 수지를 두루 사용할 수 있다.

바람직하게는 상기 일반식(a')로 표시되는 반복구조단위를 함유하는 페놀계의 수지를 들 수 있다.

일반식(a')중, R<sub>1</sub>'은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다.

R<sub>2</sub>'~R<sub>4</sub>'는 수소원자, 상기 일반식(b), (c) 또는 (d)중 어느 하나의 기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아탈킬기, 또는 아실기를 표시한다.

R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>'은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 히드록시기, 할로겐원자, 시아노기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아탈킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

R<sub>7</sub>'~R<sub>12</sub>', R<sub>16</sub>', R<sub>17</sub>'은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다.

R<sub>13</sub>', R<sub>14</sub>'는 수소원자, 할로겐원자, 히드록시기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기를 표시한다.

R<sub>15</sub>'는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아탈킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

A<sub>1</sub>은 단결합, 치환기를 보유하여도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 또는 아릴렌기, 또는 -O-, -SO<sub>2</sub>-, -O-CO-R<sub>20</sub>-, -CO-O-R<sub>21</sub>-, -CO-N(R<sub>22</sub>)-R<sub>23</sub>-을 표시한다.

R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub>, R<sub>23</sub>은 같거나 달라도 좋으며, 단결합, 또는 에테르구조, 에스테르구조, 아미드구조, 우레탄구조 또는 우레이트구조를 보유하여도 좋고, 치환기를 보유하여도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기를 표시한다.

R<sub>22</sub>는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아탈킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

A<sub>2</sub>는 단결합, -O-R<sub>21</sub>-, N(R<sub>22</sub>)-R<sub>23</sub>-을 표시한다.

A<sub>3</sub>은 단결합, -SO<sub>2</sub> - 또는 알킬렌구조를 보유하여도 좋고, 치환기를 보유하여도 좋은, 아릴렌기를 표시한다.

A<sub>4</sub>는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기, -O-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CO-O-R<sub>21</sub> -을 표시한다.

x, y, z는 0 또는 1을 나타내고, m, n은 0 또는 1 이상의 정수를 표시한다.

단, 일반식(a')중, 적어도 1개는 일반식(b), (c) 또는 (d)의 기를 보유한다. 또는, R<sub>2</sub>'~R<sub>4</sub>'중 2개, 또는 R<sub>2</sub>'~R<sub>4</sub>'중 1개와 R<sub>5</sub>' 또는 R<sub>6</sub>'이 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

또는, R<sub>1</sub>'~R<sub>17</sub>', R<sub>22</sub>의 알킬기로는, 예를 들어 탄소수 1~8개의 알킬기이며, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기를 바람직하게 들 수 있다.

R<sub>2</sub>'~R<sub>6</sub>', R<sub>15</sub>', R<sub>22</sub>의 시클로알킬기는 단환형이어도 좋고, 다환형이어도 좋다. 단환형으로는 탄소수 3~8개의 예를 들어 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기를 바람직하게 들 수 있다. 다환형으로는 예를 들어 어데네티ل기, 노르보닐, 이소보르닐기, 디시클로펜틸기, α-피넨기, 트리시클로데카닐기 등을 바람직하게 들 수 있다.

R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>'의 알케닐기로는 예를 들어 탄소수 2~8개의 알케닐기이며, 구체적으로는 비닐기, 아릴기, 부테닐기, 시클로헥세닐기를 바람직하게 들 수 있다.

R<sub>2</sub>'~R<sub>6</sub>', R<sub>15</sub>', R<sub>22</sub>의 아릴기로는 예를 들어 탄소수 6~15개의 아릴기이며, 구체적으로는 페닐기, 토릴기, 디메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기 등을 바람직하게 들 수 있다.

R<sub>2</sub>'~R<sub>6</sub>', R<sub>15</sub>', R<sub>22</sub>의 아탈킬기로는 예를 들어 탄소수 7~12개의 아탈킬기이며, 구체적으로는 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기 등을 바람직하게 들 수 있다.

R<sub>1</sub>', R<sub>7</sub>'~R<sub>12</sub>', R<sub>16</sub>', R<sub>17</sub>'의 할로알킬기로는 예를 들어 탄소수 1~4개의 할로알킬기이며, 구체적으로는 클로로메틸기, 클로로에틸기, 클로로프로필기, 클로로부틸기, 브로모메틸기, 브로모에틸기 등을 바람직하게 들 수 있다.

R<sub>2</sub>'~R<sub>4</sub>'의 아실기로는 예를 들어 탄소수 1~10개의 아실기이며, 구체적으로는 포르밀기, 아세틸기, 프로파노일기, 부타노일기, 피바로일기, 벤조일기 등을 바람직하게 들 수 있다.

R<sub>13</sub>', R<sub>14</sub>'의 알콕시기로는, 예를 들어 탄소수 1~8개의 알콕시기이며, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기를 바람직하게 들 수 있다. 아실옥시기로는 예를 들어 탄소수 1~10개의 아실옥시기이며, 아세톡시기, 프로파노일옥시기, 벤조일옥시기 등을 바람직하게 들 수 있다.

A<sub>1</sub>', A<sub>4</sub>', R<sub>20</sub>', R<sub>21</sub>', R<sub>23</sub>의 알킬렌기로는 예를 들어 탄소수 1~8개의 알킬렌기이며, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등을 바람직하게 들 수 있다.

A<sub>1</sub>', R<sub>20</sub>', R<sub>21</sub>', R<sub>23</sub>의 알케닐렌기로는 예를 들어, 탄소수 2~6개의 알케닐렌기이며, 에테닐렌기, 프로페닐렌기, 부테닐렌기를 바람직하게 들 수 있다.

A<sub>1</sub>', A<sub>4</sub>', R<sub>20</sub>', R<sub>21</sub>', R<sub>23</sub>의 시클로알킬렌기로는 탄소수 5~8개의 시클로알킬렌기이며, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기 등을 바람직하게 들 수 있다.

A<sub>1</sub>', A<sub>3</sub>', A<sub>4</sub>', R<sub>20</sub>', R<sub>21</sub>', R<sub>23</sub>의 아릴렌기로는 탄소수 6~12개의 아릴렌기이며, 페닐렌기, 토릴렌기, 크실렌기, 나프틸렌기 등이 바람직하게 들 수 있다.

또한, 이러한 기에 치환되는 치환기로는, 아미노기, 아미드기, 우레이트기, 우레탄기, 히드록시기, 카복실기 등의 활

성수소를 갖고 있거나, 할로겐원자(불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 알콕시기(메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등), 디오에테르기, 아실기(아세틸기, 프로파노일기, 벤조일기 등), 아실옥시기(아세톡시기, 프로파노일옥시기, 벤조일옥시기 등), 알콕시카르보닐기(메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기 등), 시아노기, 니트로기 등이 있다.

특히, 아미노기, 히드록시기, 카르복실기 등의 활성수소를 갖는 것이 바람직하다.

또한, R<sub>2</sub>'~R<sub>4</sub>' 중 2개, 또는 R<sub>2</sub>'~R<sub>4</sub>' 중 1개와 R<sub>5</sub> 또는 R<sub>6</sub>가 결합하여 형성된 고리로는 벤조푸란환, 벤조디옥소환, 벤조피란환 등의 산소원자를 함유하는 4~7원 환이 있다.

본 발명의 (B')의 수치는 일반식(a')의 반복구조단위만으로 이루어진 수치이어서도 좋지만, 특히 본 발명의 네거티브 레지스트의 성능을 향상시키기 위해서, 다른 중합성 단량체를 공중합시켜도 좋다.

사용가능한 공중합 단량체로는, 이하에 표시한 것이 있다.

구체적으로는, 예를 들면 아크릴산에스테르류인데, 예를 들면 알킬(알킬기의 탄소원자수는 1~10인 것이 바람직함)아크릴레이트(예를 들면, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산-*t*-부틸, 아크릴산아릴, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산에틸헥실, 아크릴산옥틸, 아크릴산-*t*-옥틸, 크롤에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2,2-디메틸히드록시프로필아크릴레이트, 5-히드록시펜틸아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노아크릴레이트, 펜타에리트리톨모노아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 퍼부틸아크릴레이트, 테트라히드로퍼부틸아크릴레이트 등)아릴아크릴레이트(예를 들어, 페닐아크릴레이트 등);

메타크릴산에스테르류, 예를 들면 알킬(알킬기의 탄소원자수는 1~10인 것이 바람직함)메타크릴레이트(예를 들면, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, *t*-부틸메타크릴레이트, 아릴메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 크롤벤질메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필메타크릴레이트, 트리메틸올프로판모노메타크릴레이트, 펜타에리트리톨모노메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 퍼부틸메타크릴레이트, 테트라히드로퍼부틸메타크릴레이트 등), 아릴메타크릴레이트(예를 들어, 페닐메타크릴레이트, 크레실메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트 등);

아크릴아미드류, 예를 들면 아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, (알킬기로는 탄소원자수 1~10인 것, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, *t*-부틸, 헵틸기, 옥틸기, 시클로헥실기, 벤질기, 히드록시에틸기 등이 있다), N-아릴아크릴아미드(아릴기로는 예를 들어, 페닐기, 토릴기, 니트로페닐기, 나프틸기, 시아노페닐기, 히드록시페닐기, 카르복실기 등이 있다), N,N-디아킬아크릴아미드(알킬기로는 탄소원자수 1~10인 것, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기, 시클로헥실기 등이 있다), N-디아릴아크릴아미드(아릴기로는 예를 들어, 페닐기 등이 있다), N-메틸-N-페닐아크릴아미드, N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드, N-2-아세타미드에틸-N-아세틸아크릴아미드 등;

메타크릴아미드류, 예를 들면 메타크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드(알킬기로는 탄소원자수 1~10인 것, 예를 들면 메틸기, 에틸기, *t*-부틸기, 에틸헥실기, 히드록시에틸기, 시클로헥실기 등이 있다), N-아릴메타크릴아미드(아릴기로는 예를 들어, 페닐기 등이 있다), N,N-디아킬메타크릴아미드(알킬기로는 에틸기, 프로필기, 부틸기 등이 있다), N-디아릴메타크릴아미드(아릴기로는 페닐기 등이 있다), N-히드록시에틸-N-메틸메타크릴아미드, N-메틸-N-

페닐메타크릴아미드, N-에틸-N-페닐메타크릴아미드 등;

아릴화합물, 예를 들면 아릴에스테르류(예를 들면, 초산아릴, 카프론산아릴, 카프릴산아릴, 라우린산아릴, 팔미틴산아릴, 스테아린산아릴, 안식향산아릴, 아세트초산아릴, 유산아릴 등), 아릴옥시에탄올 등;

비닐에테르류, 예를 들면 알킬비닐에테르(예를 들면, 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 데실비닐에테르, 에틸헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 크로에틸비닐에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필비닐에테르, 2-에틸부틸비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜비닐에테르, 디메틸아미노에틸비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르, 부틸아미노에틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 테트라히드로퍼푸릴비닐에테르 등), 비닐아릴에테르(예를 들어, 비닐페닐에테르, 비닐도릴에테르, 비닐크로틸에테르, 비닐-2,4-디크로틸에테르, 비닐나프틸에테르, 비닐안트라닐에테르 등);

비닐에스테르류, 예를 들면 비닐부티레이트, 비닐이소부티레이트, 비닐트리메틸아세테이트, 비닐디에틸아세테이트, 비닐바레이트, 비닐카프로에이트, 비닐크로아세테이트, 비닐디크로아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐부톡시아세테이트, 비닐페닐아세테이트, 비닐아세트아세테이트, 비닐락테이트, 비닐-β-페닐부티레이트, 비닐시클로헥실카복시레이트, 안식향산비닐, 살리실산비닐, 크로안식향산비닐, 테트라크로안식향산비닐, 나프토에산비닐 등;

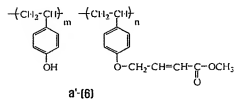
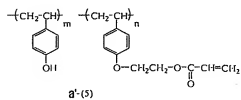
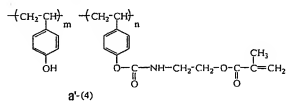
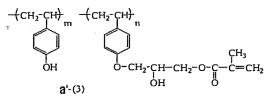
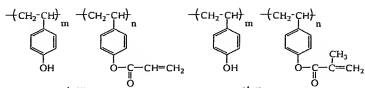
스티렌류, 예를 들면, 스티렌, 알킬스티렌(예를 들어, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 디에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 헥실스티렌, 시클로헥실스티렌, 데실스티렌, 벤질스티렌, 크로메틸스티렌, 트리플루오로메틸스티렌, 에톡시메틸스티렌, 아세톡시메틸스티렌 등), 알콕시스티렌(예를 들어, 메톡시스티렌, 4-메톡시-3-메틸스티렌, 디메톡시스티렌 등), 할로겐스티렌(예를 들어, 크로스티렌, 디크로스티렌, 트리크로스티렌, 테트라크로스티렌, 펜타크로스티렌, 브롬스티렌, 디브롬스티렌, 요오드스티렌, 플루오로스티렌, 트리플루오로스티렌, 2-브롬-4-트리플루오로메틸스티렌, 4-플루오로-3-트리플루오로메틸스티렌 등), 카복실스티렌;

크로톤산에스테르류, 예를 들면 크로톤산알킬(예를 들어, 크로톤산부틸, 크로톤산헥실, 글리세린모노크로토네이트 등); 이타콘산디알킬류(예를 들어, 이타콘산디메틸, 이타콘산디에틸, 이타콘산디부틸 등); 말레인산 또는 푸마르산의 디알킬에스테르류(예를 들어, 디메틸말레이트, 디부틸말레이트 등), 무수 말레인산, 말레이미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레이로니트릴 등이 있다. 이 외에도, 일반적으로 공중합가능한 부가중합성 불포화 화합물이 더 많다.

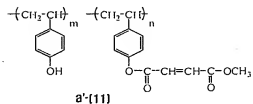
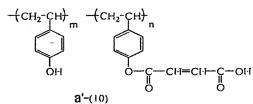
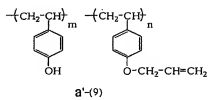
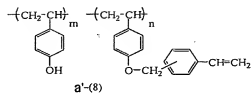
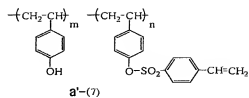
이 중에서도, 카복실스티렌, N-(카복실페닐)아크릴아미드, N-(카복실페닐)메타크릴아미드 등과 같은 카복실기를 갖는 단량체, 말레이미드 등, 알칼리 가용성을 향상시키는 단량체가 공중합 성분으로 좋다.

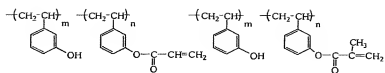
본 발명에서 수치중의 기타 중합성 단량체의 함유량은 전체 반복단위에 대하여 50% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30% 이하이다.

이하에, 일반식(a')로 표시되는 반복구조단위를 보유하는 수지의 구체적인 예를 표시하지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



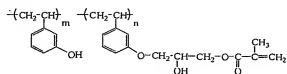




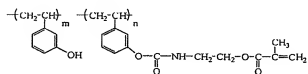


g<sup>1</sup>-(12)

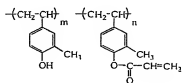
g<sup>1</sup>-(13)



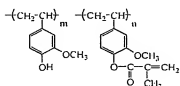
g<sup>1</sup>-(14)



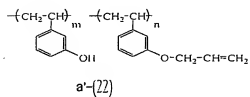
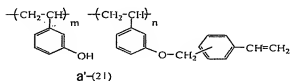
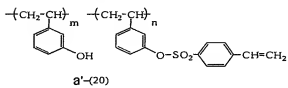
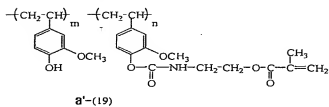
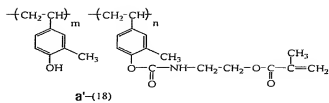
g<sup>1</sup>-(15)

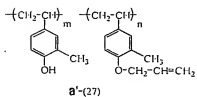
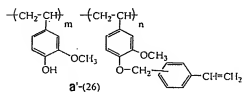
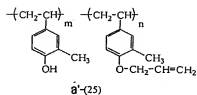
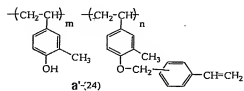
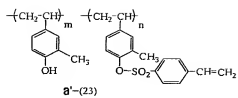


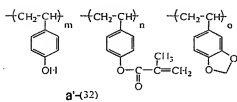
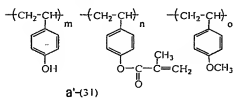
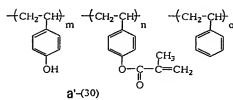
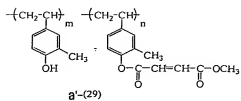
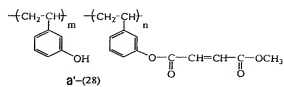
g<sup>1</sup>-(16)

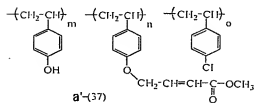
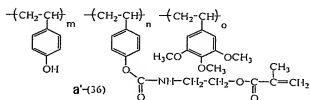
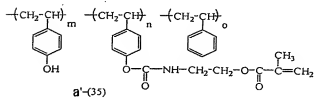
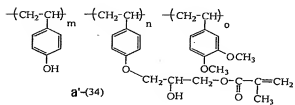
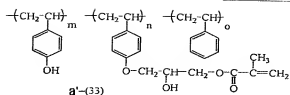


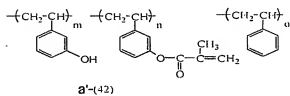
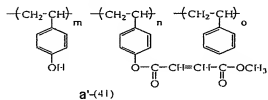
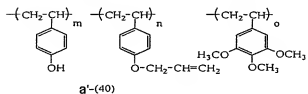
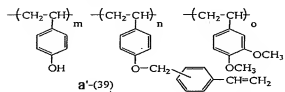
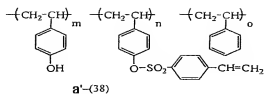
g<sup>1</sup>-(17)

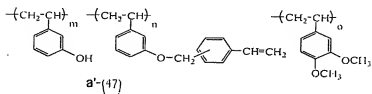
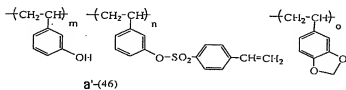
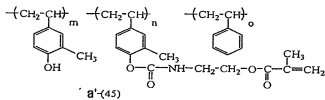
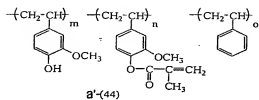
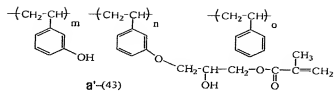




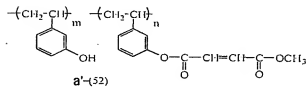
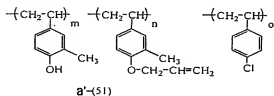
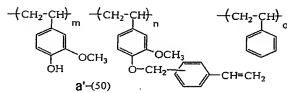
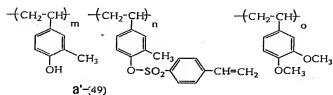
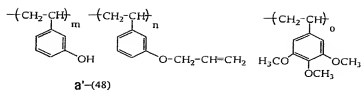


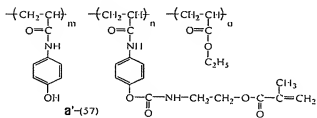
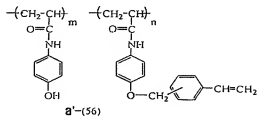
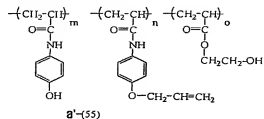
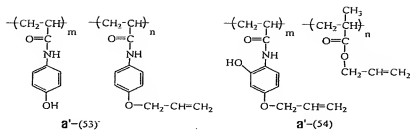


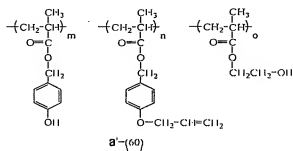
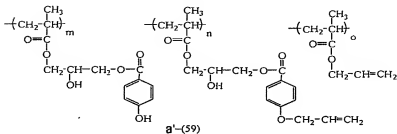
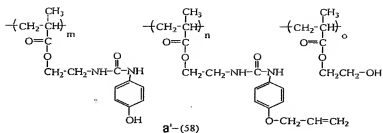












m, n, o는 수치조성의 물비를 표시하고, 2성분으로 이루어진 수치에서는 m=10~95, n=5~90, 바람직하게는 m=40~90, n=10~60의 범위에서 사용된다. 3성분으로 이루어진 수치에서는 m=10~90, n=5~85, o=5~85, 바람직하게는 m=40~80, n=10~50, o=10~50의 범위에서 사용된다.

상기 (B'), 바람직하게는 일반식(a')로 표시되는 반복구조단위를 갖는 수지의 바람직한 분자량은 중량평균으로 1,000~200,000이며, 보다 바람직하게는 3,000~50,000의 범위에서 사용된다. 분자량분포는 1~10이며, 바람직하게는 1~3, 보다 바람직하게는 1~1.5의 범위인 것이 사용된다. 분자량분포가 작으면 작용수율, 해상도, 레지스트 형상, 및 레지스트 패턴의 측벽이 매끄러워지고, 조도성이 우수해진다.

일반식(a')로 표시되는 반복구조단위의 함유량은 전체의 수치에 대하여 5~100%, 바람직하게는 10~90%이다.

본 발명에 사용되는 일반식(a')로 표시되는 구조단위를 함유하는 알칼리 가용성 수지는, *Macromolecules* (1995), 28(11), 3787~3789, *Polym. Bull. (Berlin)* (1990), 24(4), 385~389, 특개평 8-286375에 기재되어 있는 방법에 의해 합성할 수 있다. 즉, 라디칼 중합 또는 활성음이온 중합법에 의해 목적의 알칼리 가용성 수지를 얻을 수 있다.

이러한 수지는 1종으로 사용하여도 좋고, 복수개를 혼합하여 사용하여도 좋다.

여기에서, 중량평균분자량은 겔투과 크로마토그래피의 폴리스티렌 환산치로 정의된다.

알칼리 가용성 수지의 알칼리 용해속도는 0.261N 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH)로 측정(23℃)하여 20Å/초 이상인 것이 바람직하다. 특히, 바람직한 것은 200Å/초 이상인 것이다.

본 발명의 알칼리 가용성 수지는 단독으로 사용하여도 좋지만, 다른 알칼리 가용성 수지를 병용할 수 있다. 사용비용은 본 발명의 알칼리 가용성 수지 100중량부에 대하여 본 발명 이외의 다른 알칼리 가용성 수지를 최대 100중량부까지 병용할 수 있다. 이하에 병용가능한 알칼리 가용성 수지를 예시한다.

예를 들면, 노블락수지, 수소화노블락수지, 아세톤 - 피로가물 수지, 스티렌 - 무수말레인산 공중합체, 카르복실기 함유 메타크릴레이트 수지 및 그 유도체를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

수지(B)의 첨가량은 조성물 전 고형분에 대하여, 30~95중량%, 바람직하게는 40~90중량%, 보다 바람직하게는 50~80중량%의 범위에서 사용된다.

(3) 본 발명 (A)의 전자선 또는 X선의 조사에 의해, 산 및/또는 라디칼종을 발생하는 화합물

본 발명에 사용되는 (A) 성분은 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산 및/또는 라디칼종을 발생하는 화합물이면, 어느 화합물이라도 사용할 수 있다.

여기에서, 산 및/또는 라디칼종을 발생하는 화합물로는 산을 발생하는 화합물, 산 및 라디칼종을 발생하는 화합물 또는 라디칼종을 발생하는 화합물을 나타낸다.

이와 같은 전자선 또는 X선의 조사로, 산 및/또는 라디칼종을 발생하는 화합물로는 광양이온중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 또는 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는 광지의 광에 의해 산을 발생하는 화합물 및 이들의 화합물을 적당량 선택하여 사용할 수 있다.

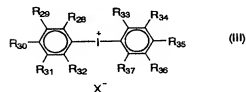
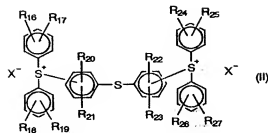
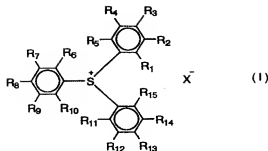
또한, 이러한 전자선 또는 X선의 조사에 의해, 산 및/또는 라디칼종을 발생하는 기, 또는 화합물을 중합체의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물, 예를 들면 특개소 63 - 26653호, 특개소 55 - 164824호, 특개소 62 - 69263호, 특개소 63 - 14 6038호, 특개소 63 - 163452호, 특개소 62 - 153853호, 특개소 63 - 146029호 등에 기재된 화합물을 들 수 있다.

또한, 미국특허 제 3,779,778호, 유럽특허 제 126,712호 등에 기재된 빛에 의해 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

그리고, 공지된 디아조늄염, 포스포늄염, 요오드늄염, 술포늄염, 셀레늄염 등의 오늄염, 유기 할로겐화합물, o - 니트로벤질술포네이트 화합물, N - 이미노술포네이트 화합물, N - 이미노술포네이트 화합물, 디아조술포나화합물, 디아조디술포나화합물, 디술포나화합물 등을 들 수 있다.

바람직하게는, 술포늄, 또는 요오드늄의 술포산염 화합물, N - 히드록시이미드의 술포산에스테르 화합물, 또는 디술포닐 디아조메탄화합물이다.

이러한 것 중에서도 특히 바람직한 것은, 특개평 10 - 7653호, 특개평 11 - 2901호 등에 기재된 N - 이미노술포네이트 화합물, 특개평 4 - 210960호, 유럽특허 제 417557호 등에 기재된 디아조디술포나화합물, 특히 하기 일반식(I) ~ (III)로 표시되는 술포늄염, 요오드늄염을 들 수 있지만, 하기 일반식(I) ~ (III)로 표시되는 술포늄염, 요오드늄염이 더욱 바람직하다.



일반식 (I) ~ (III) 에서,  $R_1 \sim R_{37}$  은 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 히드록시기, 할로젠원자, 또는  $-S-R_{38}$  기를 표시한다.

$R_1 \sim R_{37}$  이 나타내는 알킬기는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋으며, 환상이어도 좋다. 직쇄상 또는 분기상 알킬기로는 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, *n*-부틸기, *sec*-부틸기, *t*-부틸기와 같은 탄소수 1~4개인 것이 있다. 환상 알킬기로는 예를 들어, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기와 같은 탄소수 3~8개인 것이 있다.

$R_1 \sim R_{37}$  이 나타내는 알콕시기는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋으며, 환상알콕시기여도 좋다. 직쇄상 또는 분기상 알콕시기로 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, *n*-부톡시기, 이소부톡시기, *sec*-부톡시기, *t*-부톡시기, 옥틸옥시기와 같은 탄소수 1~8개인 것이 있다. 환상 알콕시기로는, 예를 들어, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기를 들 수 있다.

환상 알콕시기로는 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기가 있다.

$R_1 \sim R_{37}$  가 나타내는 할로젠원자로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 들 수 있다.

$R_1 \sim R_{37}$  가 나타내는  $-S-R_{38}$  - 중의  $R_{38}$  은 알킬기, 또는 아릴기이다.  $R_{38}$  이 나타내는 알킬기의 범위로는 예를 들면  $R_1 \sim R_{37}$  이 표시하는 알킬기로 이미 열거한 알킬기중의 어느 것이라도 좋다.

$R_{38}$  가 나타내는 아릴기로는 페닐기, 토릴기, 메톡시페닐기, 나프틸기와 같은 치환기를 보유하여도 좋은 탄소수 6~14개인 것이 있다.

$R_1 \sim R_{38}$  이 나타내는 알킬기부터 아릴기까지는, 어느 것도 기의 일부에 치환기를 더 결합시켜 탄소수를 증가시켜도 좋고, 치환기를 보유하고 있지 않아도 좋다. 더 결합시켜도 좋은 이러한 치환기로 바람직한 것은 탄소수 1~4개의 알콕시기, 탄소수 6~10개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알케닐기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 니트로그 등이 있다. 기타, 할로겐원자도 좋다. 예를 들면, 불소원자, 염소원자, 요오드원자를 들 수 있다.

일반식(I) 중의  $R_1 \sim R_{15}$  로 표시되는 기는 그 중 2개 이상이 결합하여, 고리를 형성하여도 좋다. 고리는  $R_1 \sim R_{15}$  로 표시되는 기의 말단이 직접결합하여 형성되어도 좋다. 탄소, 산소, 황, 및 질소에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 통하여 간접적으로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.  $R_1 \sim R_{15}$  중 2개가 결합하여 형성하는 고리구조로는 푸란환, 디히드로푸란환, 피란환, 트리히드로피란환, 테오펜환, 피롤환 등으로 확인되는 환구조와 동일한 구조를 들 수 있다. 일반식(II) 중의  $R_{16} \sim R_{27}$  에 대해서도 마찬가지다. 2개 이상이 직접 또는 간접적으로 결합하여, 고리를 형성하여도 좋다. 일반식(III) 중의  $R_{28} \sim R_{37}$  에 대해서도 마찬가지다.

일반식(I)~(III)에는  $X^-$  가 있다. 일반식(I)~(III)에 있는  $X^-$  는 산의 음이온이다. 음이온을 형성하고 있는 산은, 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산, 또는 안트라센술폰산중에서 선택되는 산이다. 산에는 1개 이상의 불소원자가 치환되어 있다. 또는, 그 산은 그 불소원자와 함께 또는 불소원자 대신에 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 술폰닐기, 술폰닐옥시기, 술폰닐아미노기, 아릴기, 아릴알킬기, 알콕시카르보닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 유기기를 보유하고, 또 그 유기기는 1개 이상의 불소원자로 더 치환되어 있다. 또한, 상기 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산, 또는 안트라센술폰산은 불소 이외의 할로겐원자, 수산기, 니트로기 등으로 치환되어 있어도 좋다.

$X^-$  의 음이온을 형성하는 벤젠술폰산 등에 결합하는 알킬기는 예를 들어, 탄소수가 1~12의 알킬기이다. 알킬기는 적쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋으며, 환상이어도 좋다. 1개 이상의 불소원자, 바람직하게는 25개 이하의 불소원자로 치환되어 있다. 구체적으로는 트리플로로메틸기, 펜타플로로메틸기, 2,2,2-트리플로로에틸기, 헵타플로로프로필기, 헵타플로로이소프로필기, 퍼플로로부틸기, 퍼플로로옥틸기, 퍼플로로데실기, 퍼플로로시클로헥실기 등을 들 수 있다. 이중에서도, 전체가 불소치환된 탄소수 1~4의 퍼플로로알킬기가 바람직하다.

알킬기와 함께, 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합하는 알콕시기로는, 탄소수가 1~12인 알콕시기이다. 알콕시기는 적쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋으며, 환상이어도 좋다. 1개 이상의 불소원자, 바람직하게는 25개 이하의 불소원자로 치환되어 있다. 구체적으로는, 트리플로로메톡시기, 펜타플로로메톡시기, 헵타플로로이소프로필옥시기, 퍼플로로부톡시기, 퍼플로로옥틸옥시기, 퍼플로로데실옥시기, 퍼플로로시클로헥실옥시기 등을 들 수 있다. 이중에서도, 전체가 불소로 치환된 탄소수 1~4의 퍼플로로알콕시기가 바람직하다.

알킬기와 함께, 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합하는 아실기는 탄소수가 2~12이고, 1~23개인 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플로로아세틸기, 플로로아세틸기, 펜타플로로프로피오닐기, 헵타플로로벤조일기 등이 있다.

알킬기와 함께, 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합하는 아실옥시기로는 탄소수가 2~12이고, 1~23개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플로로아세톡시기, 플로로아세톡시기, 펜타플로로프로피오닐옥시기, 헵타플로로벤조일옥시기 등이 있다.

알킬기와 함께, 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합하는 술폰닐기로는 탄소수가 1~12이고, 1~25개인 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플로로메탄술폰닐기, 펜타플로로에탄술폰닐기, 퍼플로로부탄술폰닐기, 퍼플로로옥탄술폰닐기, 펜타플로로벤젠술폰닐기, 4-트리플로로메틸벤젠술폰닐기 등을 들 수 있다.

알킬기와 함께, 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합하는 술폰닐옥시기로는 탄소수가 1~12이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플로로메탄술폰닐옥시기, 퍼플로로부탄술폰닐옥시기 4-트리플로로메틸벤젠술폰닐옥시기 등을 들 수 있다.

알킬기와 함께, 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합하는 술포닐아미노기로는 탄소수가 1~12이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플로로메탄술포닐아미노기, 퍼플로로부탄술포닐아미노기, 퍼플로로옥탄술포닐아미노기, 펜타플로로벤젠술포닐아미노기 등을 들 수 있다.

알킬기와 함께, 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합하는 아릴기로는 탄소수가 6~14이고, 1~9개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 펜타플로로페닐기, 4-트리플로로메틸페닐기, 헥사플로로나프틸기, 노나플로로안트라닐기, 4-플로로페닐기, 2,4-디플로로페닐기 등을 들 수 있다.

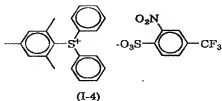
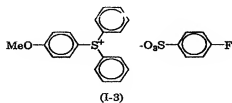
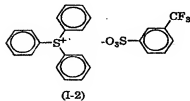
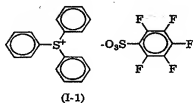
알킬기와 함께, 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합하는 아릴킬기로는 탄소수가 7~10이고, 1~15개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 좋다. 구체적으로는 펜타플로로페닐메틸기, 펜타플로로페닐에틸기, 퍼플로로벤질기, 퍼플로로페네틸기 등이 있다.

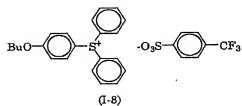
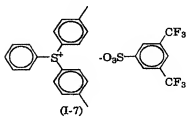
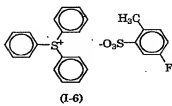
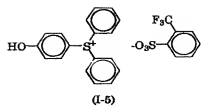
알킬기와 함께, 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합하는 알콕시카르보닐기로는 탄소수가 2~13이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플로로메톡시카르보닐기, 펜타플로로에톡시카르보닐기, 펜타플로로옥시카르보닐기, 퍼플로로부톡시카르보닐기, 퍼플로로옥틸옥시카르보닐기 등이 있다.

이와 같은 음이온중에서도, 가장 바람직한 X<sup>-</sup>로는 불소치환 벤젠술폰산 음이온인데, 이중에서도 펜타플루오로벤젠술폰산 음이온이 특히 바람직하다.

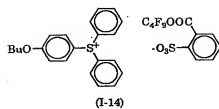
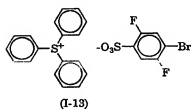
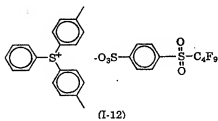
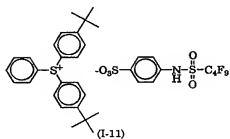
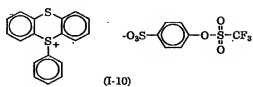
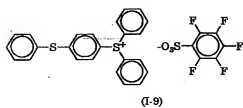
또한, 상기 불소함유 치환기를 보유하는 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산, 또는 안트라센술폰산은 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 술포닐기, 술포닐아미노기, 아릴기, 아릴킬기, 알콕시카르보닐기(이들의 탄소수 범위는 상기한 것과 동일함), 할로겐(불소를 제외함), 수산기, 니트로기 등으로 치환되어도 좋다.

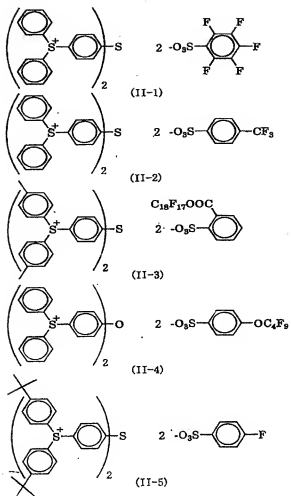
이하에, 일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물의 구체적인 예를 표시하지만, 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

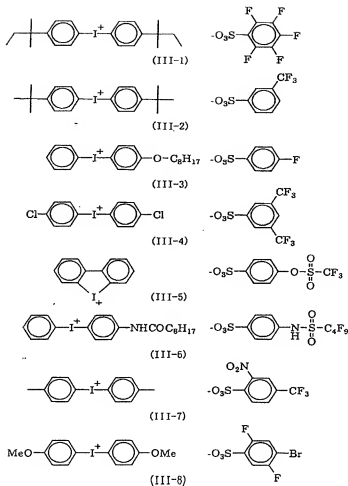












일반식 (I), 일반식 (II)의 화합물은, 다음과 같은 방법으로 합성할 수 있다. 예를 들면 아릴마그네슘브로마이드 등의 아릴 그리냐르 시약과 페닐술폰사이드를 반응시켜, 얻어진 트리알킬술포늄화라이드를 대응하는 술폰산과 염교환한다. 다른 방법으로, 페닐술폰사이드와 대응하는 방향족화합물을 메탄술폰산/오산화이인 또는 염화아민 등의 산촉매를 사용하여 축합, 염교환하는 방법이 있으며, 또한 디알킬요드늄염과 디알킬술폰사이드를 초산등 등의 촉매를 사용하여 축합, 염교환하는 방법 등으로 합성할 수 있다. 상기한 어느 방법으로도, 페닐술폰사이드는 치환기를 벤젠고리에 치환시켜도 좋고, 이와 같은 치환기가 없어도 좋다.

일반식 (III)의 화합물은 과요오드산염을 사용하여 방향족 화합물을 반응시켜 합성할 수 있다.

본 발명에 사용되는 (A)성분의 함유량은 전 네거티브 레지스트 조성물의 고형분으로 대하여, 0.1~20중량%이 적당하고, 바람직하게는 0.5~10중량%, 보다 바람직하게는 1~7중량%이다.

본 발명에서는, 상기 일반식 (I)~(III)로 표시되는 화합물 이외에, 또는 이것과 함께, 방사선의 조사로 분해되어 산 및/또는 라디칼종을 발생시키는 화합물을 사용할 수 있다.

일반식 (I)~(III)로 표시되는 화합물과 함께, 방사선의 조사에 의해 분해되어 산 및/또는 라디칼종을 발생시키는 기타 화합물을 사용하는 경우에는, 방사선의 조사로 분해되어 산 및/또는 라디칼종을 발생시키는 기타 화합물의 비율은 물비로 100/0~20/80, 바람직하게는 90/10~40/60, 보다 바람직하게는 80/20~50/50이다.

## (4) 본 발명 (C)의 산가교제

본 발명에서는, 알칼리 가용성 수지, 산 및/또는 라디칼 발생제와 함께, 산에 의해 가교되는 화합물(이하, 간단히 산가교제 또는 가교제라고 함)을 사용한다. 여기에서는, 공지된 산가교제를 효과적으로 사용할 수 있다.

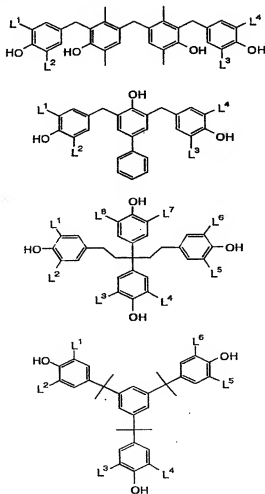
바람직하게는, 히드록시메틸기, 알콕시메틸기, 아실옥시메틸기, 또는 알콕시메틸에테르기를 2개 이상 보유하는 화합물 또는 수지, 또는 에폭시화합물이다.

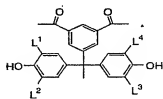
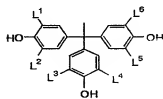
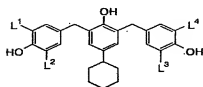
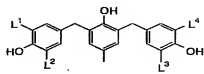
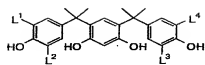
보다 바람직하게는, 알콕시메틸화, 아실옥시메틸화 및/또는 에폭시화합물 또는 수지, 알콕시메틸화, 아실옥시메틸화 및/또는 에폭시화합물 또는 수지, 히드록시메틸화 또는 알콕시메틸화 및/또는 에폭시화합물 또는 수지, 및 알콕시메틸에테르화 및/또는 에폭시화합물 또는 수지 등을 들 수 있다.

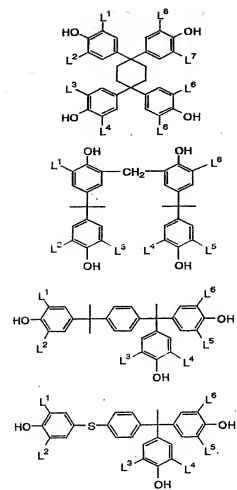
구체적으로, 가교제로는 페놀유도체를 사용할 수 있다. 바람직하게는 분자량이 1200이하, 분자내에 벤젠고리를 3~5개 포함하고, 또 히드록시메틸기나 알콕시메틸기를 합하여 2개 이상 보유하며, 그 히드록시메틸기, 알콕시메틸기를 적어도 어느하나의 벤젠고리에 집중시키거나, 나누어서 결합하고 있는 페놀유도체를 들 수 있다. 이와 같은 페놀유도체를 사용하면, 본 발명의 효과를 보다 현저하게 할 수 있다.

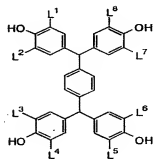
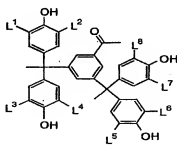
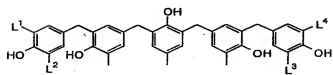
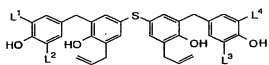
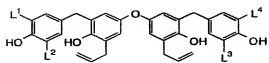
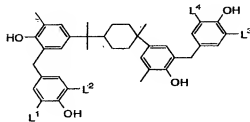
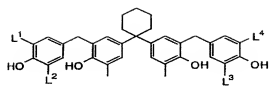
벤젠환에 결합하는 알콕시메틸기로는 탄소수 6개 이하인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, n-프로폭시메틸기, i-프로폭시메틸기, n-부톡시메틸기, i-부톡시메틸기, sec-부톡시메틸기, t-부톡시메틸기 등을 들 수 있다. 또한, 2-메톡시에톡시기 및, 2-메톡시-1-프로필기와 같이, 알콕시 치환된 알콕시기도 바람직하다.

이러한 페놀유도체중, 특히 바람직한 것은 다음과 같다.









(식중,  $L^1 \sim L^8$  은 같거나 달라도 좋고, 히드록시메틸기, 메톡시메틸기 또는 에톡시메틸기를 표시한다.)

히드록시메틸기를 보유하는 페놀유도체는 대응하는 히드록시메틸기를 보유하지 않는 페놀화합물(상기 식에 있어서  $L^1 \sim L^8$  이 수소원자인 화합물)과 포름알데히드를 염기촉매하에서 반응시킴으로써 얻을 수가 있다. 이 때, 수지화나 겔화를 방지하기 위해서, 반응온도를  $60^\circ\text{C}$  이하에서 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 특개평 6-282067호 공보, 특개평 7-64285호 등에 기재되어 있는 방법으로 합성할 수 있다.

알콕시메틸기를 갖는 페놀유도체는 대응하는 히드록시메틸기를 보유하는 페놀유도체와 알콕을 산촉매하에서 반응시켜서 얻을 수 있다. 이 때, 수지화나 겔화를 방지하기 위해서, 반응온도를  $100^\circ\text{C}$  이하에서 행하는 것이 좋다. 구체적으로는, 유럽특허 EP632003A1 등에 기재되어 있는 방법으로 합성할 수 있다.

이와 같이 하여 합성된 히드록시메틸기 또는 알콕시메틸기를 갖는 페놀유도체는 보존시의 안정성의 측면에서 바람직하지만, 알콕시메틸기를 갖는 페놀유도체는 보존시의 안정성의 측면에서 특히 바람직하다.

히드록시메틸기 또는 알콕시메틸기를 함하여 2개 이상을 보유하고, 어느 하나의 변환환에 집중시키거나, 나누어서 결합시킨 페놀유도체는 단독으로 사용하여도 좋고, 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용하여도 좋다.

상기 페놀유도체 이외에도, 하기의 (i), (ii)의 화합물을 가교제로 사용할 수 있다.

(i) N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기, 또는 N-아실옥시메틸기를 보유하는 화합물,

(ii) 에폭시화합물

가교제는 전체 레지스트 조성물 고형분중, 3~65중량%, 바람직하게는 5~50중량%의 첨가량으로 사용된다. 가교제의 첨가량이 3중량% 미만이면, 잔막율이 저하되고, 또 65중량%를 초과하면 해상력이 저하되고, 또 레지스트랙의 보존 안정성의 관점에서 그다지 바람직하지 못하다.

본 발명에 있어서, 상기 페놀유도체에 첨가하여, 예를 들면 상기한 기타 가교제(i), (ii)를 병용할 수 있다.

상기 페놀유도체에 첨가하여 병용할 수 있는 기타 가교제의 비율은 물비로 100/0~20/80, 바람직하게는 90/10~40/60, 특히 바람직하게는 80/20~50/50이다.

이들의 가교제에 대해서 이하에 상세하게 설명한다.

(i) N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기, 또는 N-아실옥시메틸기를 보유하는 화합물로는 유럽특허 공개(이하, 「E P-A」라고 기재함) 제 0,133,216호, 독일특허 제 3,634,671호, 동 제 3,711,264호에 개시된 단량체 및 소중합체-멜라민-포름알데히드 축합물 및 요소-포름알데히드축합물, EP-A 제 0,212,482호에 개시된 알콕시치환 화합물 등에 개시된 벤조구아닌-포름알데히드축합물 등이 있다.

보다 바람직한 예로는, 예를 들면 2개 이상의 유리 N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기, 또는 N-아실옥시메틸기를 보유하는 멜라민-포름알데히드 유도체가 있지만, 이 중에서도 N-알콕시메틸 유도체가 특히 바람직하다.

(ii) 에폭시화합물로는, 1개 이상의 에폭시기를 포함하고, 단량체, 이량체, 소중합체, 중합체상의 에폭시화합물을 들 수 있다. 예를 들면, 비스페놀A와 에피크롤하이드린과의 반응생성물, 저분자량 페놀-포름알데히드 수지와 에피크롤하이드린과의 반응생성물 등이 있다. 기타, 미국특허 제 4,026,705호 공보, 영국특허 제 1,539,192호 공보에 기재되어, 사용되고 있는 에폭시수지를 들 수 있다.

(5) 본 발명(D)의 산 및/또는 라디칼에 의해 중합가능한 불포화 결합을 갖는 화합물



본 발명(A)의 화합물에서 발생하는 산 및/또는 라디칼에 의해 중합할 수 있는 불포화결합을 갖는 화합물로는, 중합성기를 갖는 공지된 단량체가 특별히 제한되지 않고 사용된다. 이와 같은 단량체로는 구체적으로는 예를 들어, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트 등의 단량체 아크릴산에스테르 및 그 유도체, 또는 이들의 아크릴레이트를 메타크릴레이트, 이타코네이트, 크로토네이트, 말레이트 등에 대신한 화합물;

폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 펜타에리스리톨디아크릴레이트, 비스페놀A디아크릴레이트, 히드록시피바린산나오 펜틸글리콜의  $\epsilon$ -카프롤락톤 부가물의 디아크릴레이트 등의 2관능 아크릴산에스테르 및 그 유도체 또는 이들의 아크릴레이트를 메타크릴레이트, 이타코네이트, 크로토네이트, 말레이트 등으로 대신한 화합물;

또는 트리메틸로판트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 피로가몰트리아크릴레이트 등의 다관능 아크릴산에스테르 및 그 유도체 또는 이들의 아크릴레이트를 메타크릴레이트, 이타코네이트, 크로토네이트, 말레이트 등으로 대신한 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 적당한 분자량의 소중합체에 아크릴산 또는 메타크릴산을 도입하여, 광중합성을 부여한 소위 예비중합체라고 하는 것을 적당하게 사용할 수 있다.

이 외에, 특개소 58-212994호, 동 61-6649호, 동 62-46688호, 동 62-48589호, 동 62-173295호, 동 62-187092호, 동 63-67189호, 특개평 1-244891호 등에 기재된 화합물 등을 들 수 있고, 특히 「11290의 화학상품」 화학공업정보사, 286-294쪽에 기재된 화합물, 「UV·EB경화 핸드북(원료편)」 고분자간행원, 11-65쪽에 기재된 기재된 화합물 등도 적당하게 사용할 수 있다.

이중에서도, 분자량 2개 이상의 아크릴기 또는 메타크릴기를 갖는 화합물이 본 발명에서는 바람직하고, 특히 분자량이 10,000 이하, 보다 바람직하게는 5,000 이하인 것이 바람직하다. 본 발명에서는, 중합성화합물은 상기 예시한 것을 합하여 중합성기를 갖는 단량체, 예비중합체중에서, 목적에 따라 1종 또는 상용성, 친화성에 문제가 없으면 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

불포화기를 갖는 화합물은 전 레지스트 조성물 고형분 중, 2~50중량%, 바람직하게는 5~40중량%, 보다 바람직하게는 10~30중량%의 첨가량으로 사용된다.

#### (6) 본 발명의 조성물에 사용되는 기타 성분

본 발명의 네거티브 레지스트 조성물에는 필요에 따라 라디칼발생제, 유기성 염기화합물, 염료, 계면활성제 등을 함유시킬 수 있다.

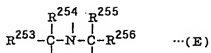
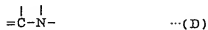
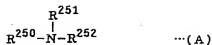
#### (6) - 1 염료

바람직하게 사용되는 염료는 유성염료 및 염기성염료이다. 구체적으로는 오일옐로 - #101, 오일옐로 - #103, 오일핑크 #312, 오일그린 BG, 오일블루 - BOS, 오일블루 - #603, 오일블랙BY, 오일블랙BS, 오일블랙T - 505(이상 오리엔트 화학공업 주식회사 제품), 크리스탈 바이올렛(CI42555), 메틸바이올렛(CI42535), 로타민B(CI45 170B), 말라차이트 크린(CI42000), 메틸렌블루(CI52015) 등을 들 수 있다.

#### (6) - 2 유기 염기성 화합물

본 발명에 사용할 수 있는 바람직한 유기염기성 화합물은 페놀보다도 염기성이 강한 화합물이다. 이 중에서도, 질소함유 염기성 화합물이 바람직하다.

바람직한 화학적원경으로 하기 식(A)~(E)의 구조를 들 수 있다.



여기서,  $\text{R}^{250}$ ,  $\text{R}^{251}$  및  $\text{R}^{252}$  은 같거나 다를 수도 있으며, 수소원자, 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 1~6개의 아미노알킬기, 탄소수 1~6개의 히드록시알킬기나 탄소수 6~20개의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기를 나타내고, 여기서  $\text{R}^{251}$  과  $\text{R}^{252}$  은 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

$\text{R}^{253}$ ,  $\text{R}^{254}$ ,  $\text{R}^{255}$  및  $\text{R}^{256}$  은 같거나 다를 수도 있으며, 탄소수 1~6개의 알킬기를 표시한다.

특히 바람직한 화합물은 한분자내에 다른 화학적환경을 갖는 질소원자를 2개 이상 보유하는 질소함유 염기성 화합물인데, 특히 바람직한 것은 치환되거나 치환되지 않은 아미노기와 질소함유원자를 포함하는 고리구조 모두를 함유하는 화합물 또는 알킬아미노기를 보유하는 화합물이다.

바람직한 상세한 예로는, 치환되거나 치환되지 않은 구아니딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노피리딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노알킬피리딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노피롤리딘, 치환되거나 치환되지 않은 이미다졸, 치환되거나 치환되지 않은 피라졸, 치환되거나 치환되지 않은 피라진, 치환되거나 치환되지 않은 피리미딘, 치환되거나 치환되지 않은 푸린, 치환되거나 치환되지 않은 이미다졸린, 치환되거나 치환되지 않은 피라졸린, 치환되거나 치환되지 않은 피페라진, 치환되거나 치환되지 않은 아미노몰롤린, 치환되거나 치환되지 않은 아미노알킬몰롤린 등을 들 수 있다. 바람직한 치환기로는 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 수산기, 시아노기이다.

특히 바람직한 화합물로는 구아니딘, 1,1-디메틸구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-디에틸아미노피리딘, 2-(아미노메틸)피리딘, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-아미노-5-메틸피리딘, 2-아미노-6-메틸피리딘, 3-아미노에틸피리딘, 4-아미노에틸피리딘, 3-아미노피롤리딘, 피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-피페리디노피페리딘, 2-이미노피페리딘, 1-(2-아미노에틸)-피롤리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-토릴피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노몰롤린, N-(2-아미노에틸)몰롤린 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

이러한 질소함유 유기성 화합물은 단독이나 2종 이상이 조합되어 사용된다. 산발생체와 유기염기성 화합물의 조성물중의 사용비율은 (산발생체)/(유기 염기성 화합물) (몰비) = 2.5~300인 것이 바람직하다. 그 몰비가 2.5미만에서는 저감도로 되고, 해상력이 저하하는 경우가 있으며, 또한 300을 초과하면 노광후 가열처리까지의 시간경과에서 레지스트패턴의 크기가 매우 커지게 되고, 해상력도 저하하는 경우가 있다. (산발생체)/(유기염기성 화합물) (몰비)는 바람직하게는 5.0~200, 보다 바람직하게는 7.0~150이다.

#### (6) - 3 라디칼 발생제

본 발명의 네거티브 레지스트 조성물에는 필요에 따라서, (D)의 중합성 화합물의 반응을 촉진시키기 위해서, 라디칼 발생제를 병용할 수 있다. 이와 같은 라디칼 발생제로는 일반적으로 라디칼 중합에 의한 고분자합성반응에 사용되는 공지의 라디칼 중합제시제를 특별히 제한하지 않고 사용할 수 있는데, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스프로피오니트릴 등의 아조비스니트릴계 화합물, 과산화벤조일, 과산화라우로일, 과산화이세틸, 안식향산-t-부틸, a-쿠밀히드로퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디이소프로필퍼옥시카보네이트, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 과산화알킬퍼옥시카바메이트류, 니트로소아릴아실아민류 등의 유기과산화물, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과염소산칼륨 등의 무기과염산화물, 디이소아미노벤젠, p-니트로벤젠디아조늄, 아조비스 치환알칸류, 디아조티오에테르류, 아릴아조솔폰류 등의 아조 또는 디아조계 화합물, 니트로소페닐옥소, 테트라메틸티오람다술피드 등의 테트라알킬티우람다술피드류, 디벤조일디술피드 등의 디아릴디술피드류, 디알킬크산토겐산디술피드류, 아릴술폰산류, 아릴알킬술폰류, 1-알칸술폰산류 등을 들 수 있다.

라디칼 발생제의, 라디칼을 발생시키기 위한 활성화 에너지는 30Kcal/몰 이상인 것이 바람직하고, 이와 같은 것으로 아조비스니트릴계 화합물, 유기과산화물을 들 수 있다. 이중에서도, 상온에서 안정성이 우수하고, 가열시의 분해속도가 빠르며, 분해시에 무색으로 되는 화합물이 바람직하고, 과산화벤조일, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 등을 들 수 있다.

상기 라디칼 발생제는 단독으로 사용하여도, 2종 이상 병용하여도 좋고, 라디칼 중합층의 고흡분에 대하여 0.5~30중량%정도, 바람직하게는 2~10중량%로 사용된다.

#### (6) - 4 용매류

본 발명의 조성물은 상기 각 성분을 용해하는 용매에 용해시켜 지지체상에 도포한다. 여기서 사용되는 용매로는, 에틸렌디클로라이드, 시클로헥산, 시클로펜탄, 2-헵탄, γ-부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 불루엔, 초산에틸, 유산에틸, 유산에틸, 메톡시프로판산메틸, 에톡시프로판산에틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산프로필, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰사이드, N-메틸피롤리딘, 테트라히드로푸란 등이 바람직하다. 이러한 용매는 단독으로나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

#### (6) - 5 계면활성제

상기 용매에 계면활성제를 첨가할 수 있다. 구체적으로는, 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체류, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레레이트, 소르비탄 트리올레레이트, 소르비탄 트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트,

폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, Eftop EF301 및 EF303, EF352(신 아키타 카세이 회사 제품), Megafac F171, F173(다이니폰 잉크 & 화학회사 제품), Florad FC430 및 431(수미모토 3M 회사 제품), 및 아사히 가드 AG710, Surfion S-382, SC101, 102, 103, 104, 105 및 106(아사히 클래스 회사 제품), 토로이올 S-366(토로이 케미컬 주식회사 제품) 등의 불소계 계면활성제, 오르가노실록산 중합체 KP-341(신-에쓰 화학회사 제품)나 아크릴 산계 또는 메타크릴산계 (공)중합 폴리플로우 No. 75, No. 95(교에이유지사 화학공업주식회사 제품) 등을 들 수 있다. 이러한 계면활성제의 배합량은 본 발명의 조성물중의 고형분 100중량부 당, 일반적으로 2중량부 이하, 바람직하게는 1중량부 이하이다.

이러한 계면활성제는 단독으로 첨가하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 첨가할 수 있다.

정밀직접회소자의 제조 등에 있어서, 레지스트막상으로의 패턴형성공정은 기판(예: 실리콘/이산화실리콘피복, 글래스기판, ITO기판 등의 투명기판 등)상에, 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물을 도포하고 나서, 전자선 또는 X선 요화장치를 사용하여 조사를 실시하고, 가열, 현상, 세정, 건조하여 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

본 발명의 네거티브 레지스트 조성물에 사용되는 현상액으로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류, 테트라메틸암모늄 히드록사이드, 테트라에틸암모늄 히드록사이드 등의 제4급 암모늄염, 피콜, 피페리딘 등의 환상아민류 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알콜 등의 알콜류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수 있다.

이러한 현상액중에서도 바람직한 것은 제4급 암모늄염, 특히 바람직한 것은 테트라메틸암모늄히드록사이드, 플린이다.

이하, 본 발명을 실시예로 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명의 내용이 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

## 1. 구성소재의 합성에

### (1) 알칼리 가용성 수지

합성예1 (수지예 a - (29)의 합성)

4-아세톡시스티렌 3.9g(0.024몰), 4-메톡시스티렌 0.8g(0.006몰)을 1-메톡시-2-프로판올 30ml에 용해하고, 질소기류 및 교반하, 70℃에서 중합개시제 2,2'-아조비스(2,4-디메틸바레로니트릴) (화광순약공업 주식회사 제품, 상품명 V-65) 50mg, 4-아세톡시스티렌 9.1g(0.056몰), 4-메톡시스티렌 1.9g(0.014몰)의 1-메톡시-2-메톡시-2-프로판올 70ml 용액을 2시간에 걸쳐서 적하하였다. 2시간 후 개시제 50mg을 추가하고, 다시 2시간 더 반응을 행하였다. 그런 다음, 90℃로 승온하여 1시간동안 교반하였다. 반응액을 방냉한 후, 세계 교반시키면서 이온교환수 1L에 투입하여 백색수지를 석출하였다. 얻어진 수지를 건조한 후, 메탄올 100ml에 용해하고, 25% 테트라메틸암모늄히드록사이드를 첨가하고, 수지중의 아세톡시기를 가수분해한 후, 염산수용액에서 중화하여 백색수지를 석출하였다. 이온교환수에서 수세하고, 감압하에서 건조한 다음 본 발명의 수지 a - (29) 11.6g을 얻었다. GPC로 분자량을 측정하였더니, 중량평균(Mw:폴리스티렌 환산)으로 9,200, 분산도(Mw/Mn)는 2.2였다.

합성예2(수지예 a - (39)의 합성)

폴리(4-히드록시스티렌) 12.0g( $M_w=10,500$ ,  $M_w/M_n=1.2$ )을 아세톤 100ml에 용해하고, 피리딘 2.0g을 첨가하고, 무수초산 1.3g을 첨가하여 교반하 50℃에서 3시간 반응하였다. 세계 교반시키면서 반응액을 이온교환수 1L에 투입하여 백색수지를 석출하였다. 얻어진 수지를 감압하에서 건조한 다음, 본 발명의 수치a-(39) 12.2g을 얻었다. GPC로 분자량을 측정하였더니, 중량평균( $M_w$ :폴리스티렌 환산)은 11,400이고, 분산도( $M_w/M_n$ )는 1.2였다. 또한, NMR 측정으로 조성비를 계산하였더니, 몰비로  $x/y$ (4-히드록시스티렌/4-아세톡시스티렌)=88/12였다.

### 합성예3(수지예a-(91)의 합성)

2-[(4'-히드록시페닐)카르보닐옥시]에틸메타크릴레이트 3.8g(0.015몰), 2-히드록시에틸아크릴레이트 1.0g(0.009몰), 아크릴로니트릴 0.3g(0.006몰)을 1-메톡시-2-프로판올 30ml에 용해하고, 질소기류 및 교반하에서, 70℃에서 중합개시제 2,2'-아조비스(2,4-다메틸바레로니트릴)(화광산업 주식회사 제품;상품명 V-65) 50mg, 2-[(4'-히드록시페닐)카르보닐옥시]에틸메타크릴레이트 8.8g(0.035몰), 2-히드록시에틸아크릴레이트 2.4g(0.021몰), 아크릴로니트릴 0.7g(0.014몰)의 1-메톡시-2-프로판올 70ml 용액을 2시간에 걸쳐서 적하하였다. 2시간 후 개시제 50mg을 추가하고, 다시 2시간 더 반응을 행하였다. 그런 다음, 90℃로 승온하여 1시간동안 교반하였다. 반응액을 방냉한 후, 세계 교반시키면서 이온교환수 1L에 투입하여 백색수지를 석출하였다. 얻어진 수지를 감압하에서 건조하여, 본 발명의 수치 a-(91) 15.8g을 얻었다. GPC로 분자량을 측정하였더니, 중량평균( $M_w$ :폴리스티렌 환산)으로 15,200, 분산도( $M_w/M_n$ )는 2.2였다.

이하, 마찬가지로 하여 본 발명의 (B)의 수지를 합성하였다.

### (2) 중합가능한 불포화기를 갖는 알칼리 가용성 수지

#### 합성예1(수지예a'-(2)의 합성)

폴리(4-히드록시스티렌)(일본 조달(曹達)주식회사 제품, 상품명 VP-1500) 12.1g(0.10몰)을 THF 100ml에 용해하고, 메타크릴산 무수물 3.7g(0.024몰)을 첨가하였다. 그리고, 피리딘 2.4g(0.030몰)을 첨가하고, 교반하 5시간 가열 환류하였다. 반응액을 방냉한 후, 세계 교반하면서 이온교환수 1L중에 투입하여 백색수지를 석출하였다. 이온교환수에 서 수세한 다음, 얻어진 수지를 감압하에서 건조시켜, 본 발명의 수치 a'-(2) 13.1g을 얻었다. NMR에서 불포화기의 함유율을 측정하였더니, 폴리히드록시스티렌의 OH기로의 메타크릴기의 도입량은 18%였다. 또한, GPC로 분자량을 측정하였더니, 중량평균으로 16,700(분산도 1.2; 폴리스티렌 기준)였다.

#### 합성예2(수지예a'-(4)의 합성)

폴리(4-히드록시스티렌)(일본 조달(曹達)주식회사 제품, 상품명 VP-8000) 12.1g(0.10몰)을 N,N-디메틸아세트아미드 100ml에 용해하고, 이것에 2-이소시나토에틸 메타크릴레이트 3.1g(0.020몰)을 첨가하고, 교반하 90℃에서 7시간 가열하였다. 반응액을 방냉한 후, 세계 교반하면서 이온교환수 1L중에 투입하여 백색수지를 석출하였다. 이온교환수에서 수세한 다음, 얻어진 수지를 감압하에서 건조시켜, 본 발명의 수치 a'-(4) 14.4g을 얻었다. NMR에서 불포화기의 함유율을 측정하였더니, 폴리히드록시스티렌의 OH기로의 메타크릴기의 도입량은 16%였다. 또한, GPC로 분자량을 측정하였더니, 중량평균으로 9,100(분산도 1.2; 폴리스티렌 기준)였다.

#### 합성예3(수지예a'-(7)의 합성)

폴리(4-히드록시스티렌) (일본 조달(曹達) 주식회사 제품, 상품명 VP-8000) 12.1g(0.10몰)을 THF 100ml에 용해하고, 4-스티렌술포닐클로라이드 4.7g(0.023몰)을 첨가하였다. 그리고, N,N-디메틸아미노피리딘 0.37g(0.003몰)/트리에틸아민 2.1g(0.020몰)의 THF 20ml 용액을 얼음냉각하에서 교반하면서 첨가하였다. 실온하에서 다시 5시간 교반하였다. 반응액을 여과하고, 새게 교반하면서 여액을 이온교환수 1L중에 투입하여, 백색수지를 석출하였다. 이온교환수에서 수세한 다음, 얻어진 수지를 감압하에서 건조시켜, 본 발명의 수치 a'- (7) 15.0g을 얻었다. NMR에서 불포화기의 함유율을 측정하였더니, 폴리히드록시스티렌의 OH기로의 스티릴기의 도입량은 18몰%였다. 또한, GPC로 분자량을 측정하였더니, 중량평균으로 9,200(분산도 1.2; 폴리스티렌 기준)였다.

#### 합성예4(수치에a'- (8)의 합성)

폴리(4-히드록시스티렌) (일본 조달(曹達) 주식회사 제품, 상품명 VP-8000) 12.1g(0.10몰)을 N,N-디메틸아세트아미드 100ml에 용해하고, 이것에 클로로메틸스티렌 3.4g(0.022몰)을 첨가하였다.

그리고, 트리에틸아민 2.3g(0.022몰)의 N,N-디메틸아세트아미드 20ml 용액을 실온하, 교반하면서 첨가하였다. 그런 다음, 반응액을 60℃에서 5시간 교반하였다. 반응액을 냉각한 후, 새게 교반하면서 이온교환수 1L중에 투입하여 백색수지를 석출하였다. 이온교환수에서 수세한 다음, 얻어진 수지를 감압하에서 건조시켜, 본 발명의 수치 a'- (8) 13.9g을 얻었다. NMR에서 불포화기의 함유율을 측정하였더니, 폴리히드록시스티렌의 OH기로의 스티릴기의 도입량은 17몰%였다. 또한, GPC로 분자량을 측정하였더니, 중량평균으로 9,300(분산도 1.2; 폴리스티렌 기준)였다.

이하, 마찬가지로 하여 (B')의 수지를 합성하였다.

#### (3) 산발생제

##### 1) 펜타플로로벤젠술포산 테트라메틸암모늄염의 합성

펜타플로로벤젠술포닐클로라이드 25g을 얼음냉각하에서 메탄올 100ml에 용해하고, 이것에 25%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 100g을 천천히 첨가하였다. 실온에서 3시간 교반하여 펜타플로로벤젠술포산테트라메틸암모늄염의 용액을 얻었다. 이 용액을 술포늄염, 요오드늄염과의 염교환에 사용하였다.

##### 2) 트리페닐술포늄 펜타플로로벤젠술포네이트의 합성

디페닐술포시드 50g을 벤젠 800ml에 용해하고, 이것에 염화 알루미늄 200g을 첨가하고, 24시간 환류하였다. 반응액을 물 2L에 천천히 주입하고, 이것에 진한 염산 400ml를 첨가하여 70℃에서 10분 가열하였다. 이 수용액을 초산에틸 500ml로 세정하고, 여과한 다음 요오드화암모늄 200g을 물 400ml에 용해한 것을 첨가하였다. 석출한 분체를 회수하고, 물로 세정한 후 초산에틸로 세정, 건조하여 트리페닐술포늄 요오디드 70g을 얻었다.

트리페닐술포늄요오디드 30.5g을 메탄올 1000ml에 용해시키고, 이 용액에 산화는 19.1g을 첨가하여, 실온에서 4시간 교반하였다. 용액을 여과하고, 이것에 과잉량의 펜타플로로벤젠술포산 테트라메틸암모늄염의 용액을 첨가하였다. 반응액을 농축하고, 이것을 디클로로메탄 500ml에 용해하고, 이 용액을 5%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액, 및 물로 세정하였다. 유기상을 무수황산나트륨으로 건조한 후, 농축하여 트리페닐술포늄펜타플로로벤젠술포네이트(I-1)을 얻었다.

##### 3) 디(4-t-아릴페닐)요오드늄 펜타플로로벤젠술포네이트의 합성

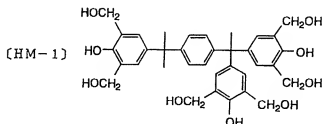
t-아밀벤젠 60g, 요산산칼륨 39.5g, 무수초산 81g, 디클로로메탄 170ml를 혼합하고, 얼음냉각하에서 이것에 진한 황산 66.8g을 천천히 적하하였다. 얼음냉각하에서 2시간 교반한 다음, 실온에서 10시간 교반하였다. 얼음냉각하에서 반응액에 물 500ml를 첨가하고, 이것을 디클로로메탄으로 추출, 유기상을 탄산수소나트륨, 물로 세정한 후 농축하여 디(4-t-아밀페닐)요오드늄 황산염을 얻었다. 이 황산염을 과잉량의 펜타플로로벤젠술포산 테트라메틸암모늄염의 용액에 첨가하였다. 이 용액에 물 500ml를 첨가하고, 이것을 디클로로메탄으로 추출, 유기상을 5% 테트라메틸암모늄히드록시드 용액 및, 물로 세정한 후 농축하여 (4-t-아밀페닐)요오드늄펜타플로로벤젠술포네이트(III-1)를 얻었다.

기타 화합물에 대해서도 상기와 동일한 방법을 사용하여 합성할 수 있다.

#### (4) 가교제

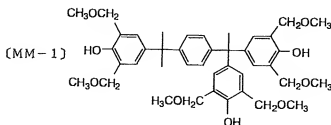
##### 가교제[HM-1]의 합성

1-[a-메틸-a-(4-히드록시페닐)에틸]-4-[a,a-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠 20g(분주(本州)화학공업 주식회사 제품, Trisp-PA)을 10% 수산화칼륨 수용액에 첨가하고, 교반, 용해하였다. 그리고 나서, 이 용액을 교반하면서, 37%의 포르말린 수용액 60ml를 실온하에서 1시간에 걸쳐서 천천히 첨가하였다. 그리고 실온하에서 6시간 교반한 다음, 묽은 염산 수용액에 투입하였다. 석출물을 여과하고, 충분히 수세한 후, 메탄올 30ml로 재결정하여 하기 구조의 히드록시메틸기를 갖는 페놀 유도체[HM-1]의 백색분말 20g을 얻었다. 순도는 92%였다(액체 크로마토그래피법).

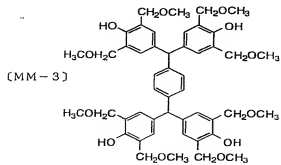
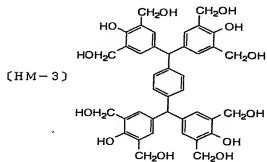
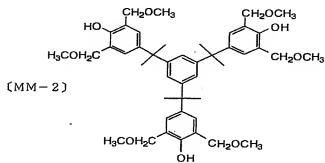
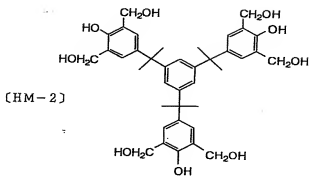


##### 가교제[MM-1]의 합성

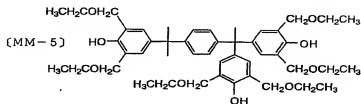
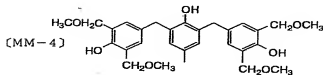
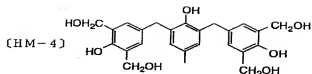
상기 합성에서 합성된 히드록시메틸기를 갖는 페놀유도체[HM-1] 20g을 1L의 메탄올에 첨가하고, 가열교반하여 용해시켰다. 그리고 나서, 이 용액에 진한 황산 1ml를 첨가하고, 12시간 가열환류하였다. 반응이 종료된 후, 반응액을 냉각하고, 탄산칼륨 2g을 가하였다. 이 혼합물을 충분히 농축시킨 다음, 초산에틸 300ml를 첨가하였다. 이 용액을 수세한 후, 농축건고시켜서 하기 구조의 메톡시메틸기가 있는 페놀유도체[MM-1]의 백색고체 22g을 얻었다. 순도는 90%였다(액체 크로마토그래피법).



그리고, 마찬가지로 하여 이하에 표시한 페놀유도체를 합성하였다.







## 2. 실시예[실시예1~16, 비교예1~3]

### (1) 레지스트의 도설

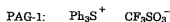
상기 합성예에서 선택된 본 발명을 구성하는 화합물과 비교용 화합물을 사용하여, 하기 표1에 표시한 조성의 포토레지스트 조성물용액을 조정하였다.

각 시료용액을 0.1 $\mu$ m의 필터로 여과하고 나서, 스핀코터를 이용하여, 실리콘 웨이퍼상에 도포하고 110 $^{\circ}$ C, 90초간 진공 흡착형의 핫플레이트에서 건조시켜, 막두께 0.3 $\mu$ m의 레지스트막을 얻었다.

	수지 (g)	산발생제 (g)	가교제 (g)	용제 (g)	중합성 단량체 (g)
실시에 1	a-(28)(1.05)	I-1 (0.07)	MM-1 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-1 (0.12)
2	a-(29)(1.05)	I-8 (0.07)	MM-3 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-2 (0.12)
3	a-(32)(1.05)	I-9 (0.07)	MM-4 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-3 (0.12)
4	a-(34)(1.05)	II-1 (0.07)	MM-2 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-1 (0.12)
5	a-(39)(1.05)	II-4 (0.07)	CL-1 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-1 (0.12)
6	a-(50)(1.05)	III-1 (0.07)	MM-1 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-2 (0.12)
7	a-(67)(1.05)	III-2 (0.07)	MM-2 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-3 (0.12)
8	a-(72)(1.05)	I-1 (0.07)	MM-3 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-1 (0.12)
9	a-(81)(1.05)	II-1 (0.07)	CL-2 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-3 (0.12)
10	a-(83)(1.05)	III-2 (0.07)	MM-1 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-2 (0.12)
11	a-(87)(1.05)	I-9 (0.07)	CL-1 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-2 (0.12)
12	a-(91)(1.05)	PAG-1 (0.07)	MM-1 (0.18)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	RM-3 (0.12)
비교예 1	a-(1)(1.05)	PAG-1 (0.07)	CL-1 (0.28)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	없음
2	a-(28)(1.05)	I-1 (0.07)	MM-1 (0.30)	프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)	없음

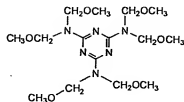
표1중, 수지 a-(67)의 조성은  $x/y/z=85/8/7$ , 수지 a-(81)의 조성은  $x/y/z=70/10/20$ , 수지 a-(91)의 조성은  $x/y/z=50/30/20$ , 기타 수지는  $x/y=85/15$ 이며, 중량평균분자량은 어느 것도, 8,000~16,000(분산도 1.2~2.4)의 범위였다.

[광산발생제]

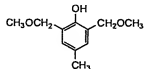


[가교제]

CL-1:



CL-2:



중합성 단량체로는,

RM - 1: 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트(일본화약 주식회사 제품)

RM - 2: 트리메틸올프로판트리아크릴레이트(일본화약 주식회사 제품)

RM - 3: 디펜타에리쓰리톨헥사아크릴레이트(일본화약 주식회사 제품)을 나타낸다.

(2) 레지스트 패턴의 제조

이 레지스트막에 전자표화장치(가속전압 50KeV)을 사용하여 조사를 행하였다. 조사후에 각각 110℃의 진공흡착형 핫 플레이트에서 60초간 가열하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액에서 60초간 침지하고, 30초간 물로 세정하여 건조하였다. 얻어진 패턴의 단면의 형상을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다.

또한, 감도는 0.20 $\mu\text{m}$  라인(라인:공간=1:1)을 해상할 때의 최소 조사에너지를 감도로 하고, 그 조사량에서 한계해상력(라인과 공간이 분리해상)을 해상력으로 하였다. 0.20 $\mu\text{m}$ 라인(라인:공간=1:1)이 해상되지 않는 것에 대해서는 한계해상력을 해상력으로 하였다.

성능평가 결과를 표2에 표시하였다.

	감도( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	해상력( $\mu\text{m}$ )	프로파일
실시에 1	7	0.10	직사각형
2	9	0.09	직사각형
3	7	0.08	직사각형
4	5	0.09	직사각형
5	10	0.08	직사각형
6	8	0.10	직사각형
7	5	0.10	직사각형
8	11	0.08	직사각형
9	10	0.10	직사각형
10	12	0.12	대략 테이퍼
11	15	0.11	대략 테이퍼
12	10	0.12	대략 테이퍼
비교예 1	24	0.25	테이퍼
2	35	0.22	테이퍼

표2의 결과로부터, 중합성 단량체를 조합시킨 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물은, 같은 성분이 없는 비교예에 비해서, 감도, 해상도가 크게 향상되는 것이 확인된다.

상기 실시예 1, 4, 7, 12와, 비교예 1의 조성을 사용하여 상기와 마찬가지로 하여 제조한 레지스트막에 대하여, 75KeV의 가속전압 조건에서, 전자선 묘화장치를 사용하여 조사를 행하였다(실시예 13-16, 비교예 3). 조사후에 상기 실시예와 동일하게 가열, 현상, 세정을 행하여 얻어진 패턴을 주사형전자현미경으로 관찰하였다. 상기 실시예와 마찬가지로 평가한 결과를 표3에 표시하였다.

	감도 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	해상력 ( $\mu\text{m}$ )	프로파일
실시에 13	12	0.09	직사각형
14	8	0.08	직사각형
15	9	0.09	직사각형
16	16	0.11	대략 테이퍼
비교예 3	42	0.23	대략 테이퍼

표3의 결과로부터, 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물은 비교예의 조성물에 비해서 고가속전압에서의 전자선 조사에서도 우수한 감도 및 해상도를 나타내는 것이 확인된다.

### 3. 실시예[실시예17~32, 비교예4~6]

#### (1) 레지스트의 도설

상기 합성예에서 선택된 본 발명을 구성하는 화합물과 비교용 화합물을 사용하여, 하기 표4에 표시한 조성의 포토레지스트 조성물용액을 조정하였다.

각 시료용액을 0.1 $\mu\text{m}$ 의 필터로 여과하고 나서, 스핀코터를 이용하여, 실리콘 웨이퍼상에 도포하고 110 $^{\circ}\text{C}$ , 90초간 진공 흡착형의 핫플레이트에서 건조시켜, 막두께 0.3 $\mu\text{m}$ 의 레지스트막을 얻었다.

	수지 (g)	산발생제 (g)	가교제 (g)	용제 (g)	중합성 단량체(g)
실시에 17	a'-(2) (1.05)	I-1 (0.07)	MM-1 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	없음
18	a'-(4) (1.05)	I-8 (0.07)	MM-3 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	없음
19	a'-(7) (1.05)	I-9 (0.07)	MM-4 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	없음
20	a'-(8) (1.05)	II-1 (0.07)	MM-2 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	없음
21	a'-(15) (1.05)	II-4 (0.07)	CL-1 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	없음
22	a'-(20) (1.05)	III-1 (0.07)	MM-1 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	없음
23	a'-(26) (1.05)	III-2 (0.07)	MM-2 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	RM-1 (0.12)
24	a'-(28) (1.05)	I-1 (0.07)	MM-3 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	RM-2 (0.12)
25	a'-(40) (1.05)	II-1 (0.07)	CL-2 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	RM-3 (0.12)
26	a'-(47) (1.05)	III-2 (0.07)	MM-1 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	없음
27	a'-(58) (1.05)	I-9 (0.07)	CL-1 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	RM-1 (0.12)
28	a'-(59) (1.05)	PAG-1 (0.07)	MM-1 (0.18)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	RM-3 (0.12)
비교예 4	(1.05) 중합체 1	PAG-1 (0.07)	CL-1 (0.28)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	없음
5	(1.05) 중합체 2	I-1 (0.07)	MM-1 (0.30)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트 (8.5)	없음

표4중, 수지 a'-(40)의 조성은  $x/y/z=82/13/5$ , 수지 a'-(47)의 조성은  $x/y/z=78/15/7$ , 수지 a'-(57), a'-(59)의 조성은 사염비로  $x/y/z=65/20/15$ , 기타 수지는  $x/y=80/20-85/15$ 이며, 중앙평균분자량은 어느 것도, 8,000-16,000(분산도 1.2-2.4)의 범위였다.

<수지>

중합체1: 폴리(4-히드록시스티렌) (일본조달주식회사 제품:VP-8000)

중합체2: 폴리(3-히드록시스티렌) (한선석유화학주식회사 제품:Mw=9700, Mw/Mn=2.2)

(2) 레지스트 패턴의 제조

이 레지스트막에 전자묘화장치(가속전압 50KeV)을 사용하여 조사를 행하였다. 조사후에 각각 110℃의 진공흡착형 핫플레이트에서 60초간 가열하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액에서 60초간 침지하고, 30초간 물로 세정하여 건조하였다. 얻어진 패턴의 단면의 형상을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다.

또한, 감도는  $0.20\mu\text{m}$  라인(라인:공간=1:1)을 해상할 때의 최소 조사에너지를 감도로 하고, 그 조사량에서 한계해상력(라인과 공간이 분리해상)을 해상력으로 하였다.  $0.20\mu\text{m}$ 라인(라인:공간=1:1)이 해상되지 않는 것에 대해서는 한계해상력을 해상력으로 하였다.

성능평가 결과를 표5에 표시하였다.

[표 5]

	감도 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	해상력 ( $\mu\text{m}$ )	프로파일
<b>실시에 17</b>	6	0.09	직사각형
<b>18</b>	7	0.09	직사각형
<b>19</b>	9	0.08	직사각형
<b>20</b>	5	0.09	직사각형
<b>21</b>	6	0.08	직사각형
<b>22</b>	7	0.09	직사각형
<b>23</b>	5	0.10	직사각형
<b>24</b>	10	0.08	직사각형
<b>25</b>	7	0.10	직사각형
<b>26</b>	5	0.09	직사각형
<b>27</b>	11	0.10	직사각형
<b>28</b>	10	0.11	직사각형
<b>비교예 4</b>	26	0.22	대략 직사각형
<b>5</b>	20	0.20	대략 직사각형

표5의 결과로부터, 중합성 단량체를 조합시킨 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물은, 같은 성분이 없는 비교예에 비해서, 감도, 해상도가 크게 향상되는 것이 확인된다.

상기 실시예17, 20, 23, 28과 비교예4의 조성을 사용하여 상기와 마찬가지로 하여 제조한 레지스트막에 대하여, 75K eV의 가속전압 조건에서, 전자선 묘화장치를 사용하여 조사를 행하였다(실시예29~32, 비교예6). 조사후에 상기 실시예와 동일하게 가열, 현상, 세정을 행하여 얻어진 패턴을 주사형전자현미경으로 관찰하였다. 상기 실시예와 마찬가지로 평가한 결과를 표6에 표시하였다.

[표 6]

	감도 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	해상력 ( $\mu\text{m}$ )	프로파일
실시에 29	10	0.08	직사각형
30	7	0.08	직사각형
31	8	0.08	직사각형
32	17	0.10	직사각형
비교예 6	45	0.20	대략 테이퍼

표6의 결과로부터, 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물은 비교예의 조성물에 비해서 고가속전압에서의 전자선 조사에서도 우수한 감도 및 해상도를 나타내는 것이 확인된다.

#### 발명의 효과

본 발명의 전자선 및 X선용 네거티브 레지스트 조성물에 의해, 고가속전압의 조건에서도, 감도, 해상도가 우수하고, 직사각형인 프로파일을 보유하는 네거티브 레지스트 조성물을 제공할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

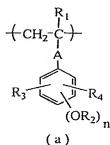
(A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해, 산 및/또는 라디칼 중을 발생하는 화합물, (B) 물에는 불용이고 알칼리 수용액에는 가용인 수지, (C) 산의 작용에 의해 (B)의 수지와 가교하는 가교제, 및 (D)산 및/또는 라디칼에 의해 중합가능한 불포화 결합을 1개 이상 보유하는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, (E) 유기염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

##### 청구항 3.

제1항 또는 2항에 있어서, 상기 (B)성분의 수지는 일반식(a)로 표시되는 반복단위를 함유하는 수지인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.





식중,  $R_1$ 은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다.  $R_2$ 는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 또는 아실기를 표시한다.  $R_3$ ,  $R_4$ 는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 할로겐원자, 시아노기 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

A는 단결합, 치환기를 보유하여도 좋은, 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 또는 아릴렌기, 또는  $-O-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-O-CO-R_5-$ ,  $-CO-O-R_6-$ ,  $-CO-N(R_7)-R_8-$ 을 표시한다.

$R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_8$ 은 같거나 달라도 좋으며, 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 또는 아릴렌기의 단독, 또는 이들의 기와 에테르구조, 에스테르구조, 아미드구조, 우레탄구조 또는 우레이트 구조로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 하나로 되어 형성된 2가의 기를 표시한다.

$R_7$ 은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

$n$ 은 1~3의 정수를 표시한다. 또한, 복수의  $R_2$ , 또는  $R_2$ 와  $R_3$  또는,  $R_4$ 가 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

#### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 (A)성분의 화합물은 술포늄, 또는 요오드늄의 술포산염 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 (A)성분의 화합물은 N-히드록시이미드의 술포산 에스테르 화합물, 또는 디술포닐디아조메탄 화합물인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 (C)성분의 가교제는 히드록시메틸화, 알콕시메틸화, 또는 아실옥시메틸화한 페놀화합물인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 (C)성분의 가교제는 알콕시메틸화, 또는 아실옥시메틸화한 펠라민화합물이나 수지, 또는 우레아 화합물이나 수지인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 8.

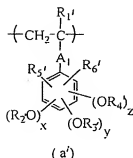
제1항에 있어서, 75keV 이상의 가속전압조건하에서 전자선을 조사하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 9.

(A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해, 산 및/또는 라디칼종을 발생하는 화합물, (B) 산 및/또는 라디칼에 의해 중합가 능한 불포화결합을 1개 이상 보유하는, 물에는 불용이고 알칼리 수용액에는 가용인 수지, (C) 산의 작용에 의해 (B)의 수지와 가교하는 가교제를 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 10.

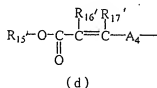
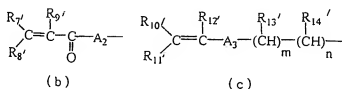
제9항에 있어서, 상기 (B') 성분의 수지는 일반식 (a')의 반복단위를 함유하는 수지인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.



식중, R<sub>1'</sub>은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다.

R<sub>2'</sub>~R<sub>4'</sub>는 수소원자, 일반식 (b), (c) 또는 (d) 중 어느 하나의 기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 표시한다.

R<sub>5'</sub>, R<sub>6'</sub>은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 히드록시기, 할로겐원자, 시아노기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기, 또는 아릴기를 표시한다.



식중, R<sub>7'</sub>~R<sub>12'</sub>, R<sub>16'</sub>, R<sub>17'</sub>은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다.

R<sub>13'</sub>, R<sub>14'</sub>는 수소원자, 할로겐원자, 히드록시기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기를 표시한다.

R<sub>15'</sub>는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

A<sub>1</sub>은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 또는 아릴렌기, 또는 -O-, -SO<sub>2</sub>-, -O-CO-R<sub>20'</sub>-, -CO-O-R<sub>21'</sub>-, -CO-N(R<sub>22'</sub>)-R<sub>23'</sub>-을 표시한다.

R<sub>20'</sub>, R<sub>21'</sub>, R<sub>23'</sub>은 같거나 달라도 좋으며, 단결합, 또는 에테르구조, 에스테르구조, 아마이드구조, 우레탄구조 또는 우레이트 구조를 보유하여도 좋고, 치환기를 보유하여도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기를 표시한다.

$R_{22}$  '는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 아릴기를 표시한다.

$A_2$  '는 단결합,  $-O-R_{21}$  ' -,  $-N(R_{22})-$   $-R_{23}$  ' -을 표시한다.

$A_3$  '는 단결합,  $-SO_2-$  또는 알킬렌구조를 보유하고 있어도 좋고, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 아릴렌기를 표시한다.

$A_4$  '는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기,  $-O-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-O-R_{21}$  ' -을 표시한다.

x, y, z는 0 또는 1을 표시하고, m, n은 0 또는 1이상의 정수를 표시한다.

단, 일반식 (a)' 중, 1개 이상은 일반식 (b), (c) 또는 (d)의 기를 갖는다. 또한,  $R_2$  '  $-R_4$  ' 중 2개, 또는  $R_2$  '  $-R_4$  ' 중 1개와  $R_5$  ' 또는  $R_6$  '이 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

#### 청구항 11.

제9항에 있어서, (D) 산 및/또는 라디칼에 의해 중합가능한 불포화 결합을 1개 이상 보유하는 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 12.

제9항에 있어서, (E) 유기염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 13.

제9항에 있어서, 상기 (A) 성분의 화합물은 술포늄, 또는 요오드늄의 술포산염 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 14.

제9항에 있어서, 상기 (A) 성분의 화합물은 N-히드록시이미드의 술포산 에스테르 화합물, 또는 디술포닐디아조메탄 화합물인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 15.

제9항에 있어서, 상기 (C) 성분의 가교제는 히드록시메틸화, 알콕시메틸화, 또는 아실옥시메틸화한 페놀화합물인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 16.

제9항에 있어서, 상기 (C) 성분의 가교제는 알콕시메틸화, 또는 아실옥시메틸화한 멜라민화합물이나 수지, 또는 우레아 화합물이나 수지인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

#### 청구항 17.

제9항에 있어서, 75keV 이상의 가속전압조건하에서 전자선을 조사하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.